



# Défauts ponctuels et irradiation dans les oxydes : simulations à l'échelle atomique (HDR)

Jean-Paul Crocombette

## ► To cite this version:

Jean-Paul Crocombette. Défauts ponctuels et irradiation dans les oxydes : simulations à l'échelle atomique (HDR). Physique [physics]. Université de Marne la Vallée, 2005. tel-00011337

**HAL Id: tel-00011337**

**<https://theses.hal.science/tel-00011337>**

Submitted on 10 Jan 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Université de Marne la Vallée**

**HABILITATION  
A DIRIGER DES RECHERCHES**

*Discipline: PHYSIQUE  
Spécialité : SCIENCE DES MATERIAUX*

**Jean-Paul CROCOMBETTE**

Défauts ponctuels et irradiation dans les oxydes :  
simulations à l'échelle atomique

soutenue le 8 novembre 2005 devant le jury composé de :

Président :	Michel Guttman (CEA Saclay, DEN/SRMP)
Rapporteurs :	Elisabeth Bouchaud (CEA Saclay, DSM/SPCSI)
	Denis Gratias (ONERA Chatillon, LEM)
	François Farges (Université de Marne la Vallée)
Examineur :	William Weber (Pacific Northwest National Lab.)



# TABLES DES MATIERES

Introduction générale.....	1
Partie 1. Défauts ponctuels.....	5
I. Méthodologie .....	5
1. Structure électronique .....	5
2. Calculs en supercellule.....	6
3. Autres sources d'imprécisions dans les calculs de défauts en structure électronique <i>ab initio</i> .....	7
II. Energétique des défauts ponctuels.....	8
1. Energie de formation des auto-défauts ponctuels dans les corps purs simples .....	8
2. Energies des auto-défauts dans les composés .....	10
3. Régimes ouvert et fermé .....	11
4. Dopants.....	12
III. L'oxyde d'uranium .....	13
1. Défauts ponctuels [P11, P24] .....	13
2. Insertion de produits de fission [P14] .....	19
IV. Défauts ponctuels dans la silice amorphe [P19, P20] .....	21
1. Introduction .....	21
2. Génération du modèle de verre .....	22
3. Energies de formation des défauts élémentaires .....	23
4. Migration et diffusion.....	24
V. Interactions lacunes-atomes d'oxygène dans l'argent [P13] .....	25
1. Détails techniques .....	25
2. Résultats .....	26
3. Discussion .....	28
VI. Conclusion .....	28
Partie 2. Amorphisation sous irradiation.....	31
I. Introduction.....	31
1. Dégâts d'irradiations dans les oxydes.....	31
2. Modélisation par dynamique moléculaire en potentiels empiriques.....	32
II. Modélisations des cascades de déplacements.....	35
1. Les modélisations par collisions binaires.....	36
2. Les énergies de seuil de déplacements .....	36
3. Les modélisations de cascades par dynamique moléculaire .....	38
III. Résultats des calculs de cascades .....	40
1. Le zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) [P10, P22].....	40
2. Les pyrochlores [P16] .....	44
3. La zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) [P15].....	47
IV. Prédictions et comparaison aux expériences.....	48
1. Prédictions quantitatives et comparaison directe avec les expériences.....	48



2. Prédications qualitatives .....	49
V. Modélisation de l'amorphisation par accumulation de défauts ponctuels dans le zirconate de lanthane[P21].....	49
1. Détails techniques .....	50
2. Résultats .....	51
3. Discussion .....	52
VI. Conclusion .....	53
Conclusion générale et perspectives de recherche .....	55
Bilan des travaux .....	55
Perspectives .....	56
Etudes en cours sur les carbures.....	58
 Bibliographie .....	 60
 Liste de Publications .....	 63
Sélection de publications.....	67
Article P7 <i>Modeling the structure of zircon</i> .....	69
Article P11 <i>Plane wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide</i> .....	75
Article P14 <i>Ab initio energetics of some fission products in uranium dioxide</i> .....	89
Article P20 <i>Neutral self-defects in a silica model: a first-principles study</i> .....	99
Article P10 <i>Molecular dynamics modeling of irradiation damage in zircon</i> .....	113
Article P15 <i>Simulation of the <math>\alpha</math>-recoil Nucleus Displacement Cascade in Zirconolite</i> ...	127
Article P21 <i>Simulation of disorder induced amorphization in pyrochlore</i> .....	141

## INTRODUCTION GENERALE

Ce mémoire présente mes activités de recherche depuis la fin de ma thèse en 1995. J'ai passé toute cette période au SRMP (Service de Recherches de Métallurgie Physique) du CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) à Saclay, d'abord en post-doctorat de février à décembre 1996 puis dans un poste permanent d'ingénieur-chercheur.

Mon travail peut se placer dans le cadre assez large des recherches en sciences des matériaux sur le "vieillissement des oxydes d'intérêt pour le nucléaire". On s'intéresse de façon générale à l'évolution de ces matériaux en particulier en présence d'irradiation. Celle-ci peut avoir des effets sur de nombreux phénomènes (voir [Limoge 2005]), entre autres :

- la diffusion, celle-ci étant en général accélérée par l'irradiation ;
- la lixiviation, avec des effets possibles de radiolyse ;
- l'évolution microstructurale, un exemple extrême étant l'apparition du "rim" (fractionnement des grains) dans les couches superficielles du combustible irradié ;
- l'amorphisation, c'est-à-dire une perte de cristallinité, observée également dans des minéraux contenant naturellement des actinides radioactifs.

Tous ces phénomènes qui peuvent être initiés, accélérés ou modifiés par l'irradiation sont d'une grande importance technologique, en particulier pour ce qui concerne la tenue mécanique ou chimique des matériaux. La prédiction et la maîtrise de ces phénomènes pour les conditions réelles qui sont souvent inaccessibles par l'expérience (stockage géologique, futurs réacteurs) passe par la compréhension des mécanismes élémentaires de l'irradiation et des cinétiques associées. Celle-ci repose sur l'étude fondamentale de ces mécanismes.

Dans ce contexte, je mène des études de modélisation à l'échelle atomique. J'ai abordé deux ingrédients élémentaires du vieillissement : les défauts ponctuels et les cascades de déplacements dues à l'irradiation. Le choix des matériaux étudiés découle d'un compromis entre la volonté de faire des études centrées sur la compréhension des phénomènes et le souci de la connection avec les matériaux réels. Ainsi, le plus souvent, on ne considère pas les oxydes les plus simples ou les plus génériques mais des oxydes modèles des matériaux réels (combustible nucléaire ou matériaux de stockage des déchets radioactifs). Il ne faut toutefois pas trop se focaliser sur les matériaux "technologiques". Leur complexité dépasse en effet les capacités de la modélisation atomistique, et, à trop vouloir s'en approcher, on perd toutes les capacités d'analyse que l'on a sur des matériaux plus simples.

La première partie de ce mémoire est consacrée aux études de défauts ponctuels. Ces études ont pour objet élémentaire les structures et énergies des défauts. On peut, à partir de ces éléments, remonter aux concentrations d'équilibre de défauts ce qui permet d'aborder les variations de stœchiométrie, les phénomènes de diffusion et l'état d'équilibre des dopants. Je présente les résultats obtenus sur :

- Le dioxyde d'uranium. Dans ce matériau modèle du combustible nucléaire, les auto-défauts ponctuels (défauts d'uranium et d'oxygène) sont supposés piloter les larges écarts observés par rapport à la stœchiométrie parfaite. On montre que la validité de cette hypothèse n'est pas évidente. On a également étudié l'insertion ponctuelle dans l'oxyde d'uranium de certains produits de fission présents dans le combustible irradié, en se concentrant sur leur site d'insertion et leur énergie de mise en solution. Toute cette étude a été effectuée en

## Introduction générale

collaboration avec le Service d'Etudes et de Simulation du comportement des Combustibles du CEA Cadarache et le Service de Physique de Matière Condensée du CEA Bruyères-le-Chatel.

- La silice amorphe qui a été étudiée par Layla Martin-Samos pendant sa thèse, dont j'ai assuré le co-encadrement avec Yves Limoge. Le but de ce travail était de comprendre et modéliser la diffusion dans ce matériau, premier modèle des verres nucléaires. Comme c'est un amorphe, les structures et énergies de formation de chaque type de défaut ne sont pas uniques mais distribuées du fait de l'inéquivalence des sites atomiques ce qui complique grandement les calculs et leur interprétation.
- La mise en solution d'oxygène dans l'argent métallique. Il s'agissait ici d'aider à l'interprétation d'expériences réalisées au laboratoire (dans le cadre de la thèse d'Henri de Monestrol) sur le démouillage de films d'argent déposés sur du nickel sous atmosphère d'oxygène.

La deuxième partie du mémoire s'intéresse aux dégâts d'irradiations dans les matrices cristallines de stockage des actinides radioactifs. On se concentre en particulier sur l'effet des noyaux de recul des désintégrations  $\alpha$  qui constituent la principale source d'irradiation à long terme dans ces matériaux. Ces désintégrations se caractérisent par l'émission d'une particule  $\alpha$  et d'un noyau de recul. La particule  $\alpha$  dissipe son énergie par des processus d'ionisation (pertes électroniques) et ne produit que quelques centaines de déplacements atomiques isolés le long de sa trajectoire. Bien que ces pertes électroniques puissent être importantes en particulier pour les isolants, je me suis concentré sur les noyaux de recul qui sont responsables de la majorité des déplacements atomiques. Ils perdent en effet la quasi-totalité de leur énergie (variant de 70keV à 100keV suivant la désintégration) dans des collisions élastiques interatomiques et créent des cascades de déplacements de plusieurs milliers d'atomes, produisant ainsi un dommage important et localisé. On étudie ces cascades par dynamique moléculaire en potentiel empirique. Cette technique est bien adaptée à l'étude des cascades individuelles. L'échelle de temps de ces simulations (qq. ps) correspond en effet aux échelles de temps réelles des cascades.

Au delà du cas précis des désintégrations  $\alpha$ , on obtient une image générique des pertes balistiques dans ces matériaux pour tout type d'irradiation. De telles études en dynamique moléculaire sur les cascades dans les oxydes cristallins sont beaucoup moins courantes que celles consacrées aux métaux et alliages métalliques. Les calculs sur ces derniers matériaux ont montré que le cristal se reforme après les cascades et que les traces de celles-ci sont constituées de défauts ponctuels isolés ou non. On s'intéresse alors au nombre, à la nature et à la mobilité éventuelle de ces défauts de fin de cascade. Nos calculs ont montré que dans les oxydes la situation est plus contrastée. Suivant le matériau considéré, on a obtenu :

- une trace amorphe le long de la trajectoire de l'ion. C'est le cas dans le zircon, qui a été le premier matériau que j'ai abordé et dont l'étude a été ensuite reprise par Malek Harfouche au cours de sa thèse à l'université de Marne la Vallée ;
- une simple assemblée de défauts ponctuels comparable à celles des métaux. C'est le cas dans le zirconate de lanthane (étude menée en collaboration avec Alain Chartier du Service de Chimie Physique du CEA Saclay) ;
- un dommage mixte avec un coeur de trace quasi-amorphe et des défauts ponctuels déconnectés de la trace principale, comme dans la zirconolite étudiée par Laurent Veiller pendant son post-doctorat sous ma responsabilité.

## Introduction générale

Ces calculs de traces donnent des éléments pour comprendre les mécanismes d'amorphisation éventuelle de ces oxydes. On a ainsi montré que l'amorphisation dans le zircon a lieu dans le coeur de chaque trace. A l'opposé nous avons reproduit, au delà des calculs de cascade, le mécanisme d'amorphisation par accumulation de défauts ponctuels à l'œuvre dans le zirconate de lanthane.

J'utilise dans ces études deux techniques de simulations : la dynamique moléculaire en potentiel empirique et les calculs de structure électronique dits *ab initio*. Cette distinction entre techniques recoupe assez bien la division de mon travail en termes de sujets : études de défauts ponctuels avec les calculs de structure électronique, d'une part, et étude de l'amorphisation par potentiels empiriques, d'autre part. Les échelles de temps et d'espace des phénomènes étudiés imposent en effet des choix de méthodes de simulation. Le fait de maîtriser les deux techniques de simulation permet cependant de bien connaître leurs limitations respectives.

On classe souvent les différentes méthodes de description de la structure et de l'énergie d'une assemblée d'atomes dans un schéma qui va des échelles les plus fines aux plus grandes, ce mouvement s'accompagnant d'une perte de précision et d'une diminution du temps de calcul. Dans cet ensemble, j'ai pratiqué les deux méthodes les plus fines. Malgré les nombreuses différences qui existent entre structure électronique *ab initio* et dynamique moléculaire en potentiels empiriques, ces deux méthodes ont de nombreux points communs dans l'utilisation que j'en ai fait. Toutes deux partent d'un certain nombre d'ingrédients descriptifs des atomes (pseudopotentiels) ou des interactions (potentiels empiriques régissant les interactions interatomiques) qui doivent être soigneusement choisis et validés. Elles permettent d'obtenir, pour une géométrie atomique donnée, l'énergie du système et les forces qui s'exercent sur les atomes. On peut à partir de là faire des relaxations de géométrie qui font tendre le système vers son minimum local en énergie. On peut également effectuer des calculs en dynamique moléculaire, ce qui permet d'explorer les configurations atomiques possibles à différentes températures et de reproduire divers événements, par exemple ici, des cascades de déplacements.

On peut dire brutalement que ce qui distingue, dans ce contexte, les deux méthodes (potentiel empirique vs. structure électronique *ab initio*) c'est la qualité des énergies et forces obtenues pour une configuration atomique donnée et la lourdeur des calculs nécessaires pour les obtenir. Ainsi les calculs de structure électronique *ab initio* ne sont dans ce contexte qu'un moyen de disposer d'un bon moteur énergétique pour les atomes. Les propriétés strictement électroniques prédites par les calculs *ab initio* (structure de bandes, magnétisme, etc. ) ne sont utilisées que comme moyen de vérifier la qualité des calculs. Ce point de vue, qui est sans doute assez marginal dans la communauté de la physique des solides, est désormais couramment pratiqué dans celle des sciences des matériaux.

Chaque partie commence par une description des techniques employées dans les simulations avant de présenter les résultats obtenus. La présentation générale des méthodes est volontairement très peu détaillée. En revanche, les spécificités techniques propres à nos calculs sont décrites en détail.

Ainsi dans la première partie consacrée aux défauts ponctuels, on présente les particularités des calculs en supercellule et la précision que l'on peut attendre de ce type de calcul (chapitre I). On rappelle ensuite l'énergétique des défauts ponctuels dans les oxydes

## Introduction générale

(chapitre II), ce qui permet de préciser les termes et notations employés dans la suite. En effet, l'obtention des énergies thermodynamiquement pertinentes repose sur l'écriture d'équations de stabilité plus complexes, dans le cas d'alliage comme les oxydes, que dans celui des corps purs simples. La définition des énergies de formation s'en trouve compliquée. Dans les trois chapitres suivants de cette première partie, sont synthétisés les résultats obtenus sur le dioxyde d'uranium, la silice amorphe et l'oxygène dans l'argent.

Dans la seconde partie consacrée aux cascades de déplacements et à l'amorphisation sous irradiation, j'expose d'abord les particularités spécifiques des simulations de cascade de déplacements en dynamique moléculaire (chapitre II). Les résultats des calculs de cascade pour les différents matériaux étudiés sont regroupés dans le chapitre suivant (III) avant une discussion des comparaisons possibles avec les expériences et des prédictions que l'on peut faire à partir de ces calculs de cascade (chapitre IV). Le dernier chapitre (V) présente une étude en dynamique moléculaire de l'amorphisation du zirconate de lanthane par accumulation de défauts ponctuels.

# PARTIE 1. DEFAUTS PONCTUELS

## I. Méthodologie

### 1. Structure électronique

#### *a/Cadre théorique*

Nos calculs de structure électronique se placent dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), voir par exemple [Springborg 2000]. Nous utilisons les deux approximations usuelles chez les physiciens, l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA). Ces approximations donnent des résultats satisfaisants pour les propriétés de volume des oxydes. On obtient les différences habituelles entre résultats LDA et GGA :

- énergie de cohésion plus élevée en LDA qu'en GGA ;
- paramètre de maille sous-estimé en LDA et surestimé en GGA (par rapport aux expériences) ;
- coefficient d'incompressibilité (bulk modulus) surestimé en LDA et sous-estimé en GGA.

Bien que nous ne nous préoccupions pas de la structure électronique en tant que telle, il faut noter que ces deux approximations (même dans leur version polarisée en spin) sont incapables de reproduire le caractère isolant de l'oxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) sur lequel nous avons beaucoup travaillé. Ceci provient des effets de corrélation électroniques à l'oeuvre dans ce matériau qui nécessitent pour être décrits d'utiliser des méthodes "au delà de LDA".

#### *b/Codes de calculs*

La plupart de nos calculs sont réalisés avec le code PWSCF développé à la SISSA (Trieste) [Baroni] qui utilise une base d'ondes planes [Pickett 1989]. Ce code se situe à peu près au milieu du spectre qui irait de "précis mais lent" à "imprécis mais rapide" pour les codes *ab initio*. Il permet de traiter des boîtes de simulation de quelques dizaines d'atomes avec une bonne précision et, comme tous les codes d'ondes planes, il donne accès aux forces sur les atomes ce qui permet le calcul de configurations relaxées. Nous avons également utilisé le code SIESTA [Soler 2002] qui permet de faire des calculs plus rapides du fait de l'utilisation d'une base d'orbitales atomiques. Par rapport à PWSCF, on diminue le temps de calcul d'un facteur à peu près 50 sans trop dégrader la précision, pour peu que les bases d'orbitales atomiques soient soigneusement mises au point.

PWSCF et SIESTA utilisent tous deux des pseudopotentiels pour représenter de façon efficace les interactions électrons-ions. On doit considérer un pseudopotentiel par type d'atome. Ces pseudopotentiels sont générés pour reproduire les propriétés de diffusion des ondes électroniques des atomes isolés. Suivant les cas on peut utiliser des pseudopotentiels issus de la littérature ou d'une bibliothèque, ou bien on doit les générer soi même.

## I. Défauts ponctuels

### 2. Calculs en supercellule

#### *a/Définition*

Nos calculs de défauts utilisent la méthode de la supercellule qui consiste à considérer une portion périodiquement répétée de l'oxyde. Pour un cristal il s'agit d'une maille plus grande que la maille élémentaire d'où le nom de supercellule. Sous réserve d'adaptation de la grille de point  $k$ , on doit obtenir pour la supercellule sans défaut exactement la même énergie par formule que dans la cellule élémentaire. On introduit ensuite un défaut dans cette boîte. On considère ainsi une répétition infinie de défauts inclus dans l'oxyde. La convergence des calculs est facile à vérifier par simple augmentation de la taille de la supercellule. Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'introduire des interactions artificielles entre les défauts périodiquement répétés et de limiter la portée des relaxations électroniques et géométriques (voir b/). Pour les calculs en ondes planes, la périodicité de la boîte étant à la base de la méthode, la technique de la supercellule est la seule possible. En revanche, pour les calculs en potentiels empiriques, comme pour les calculs *ab initio* utilisant d'autres bases (bases localisées par exemple), on peut étudier les défauts avec des méthodes d'agrégats dans lesquelles on considère un défaut situé au centre d'un agrégat représentatif du solide. La caractéristique de ces méthodes d'agrégats est l'existence d'une surface ce qui pose naturellement un problème pour la précision des calculs. Il existe de nombreuses approches pour diminuer les effets néfastes de cette surface. Ces améliorations consistent à entourer l'agrégat central par quelque chose dont la présence corrige partiellement les effets de surface de l'agrégat central [Mott 1938; Sulimov 2002]. La convergence des calculs d'agrégats dépend étroitement de ces améliorations et il n'y a pas de réponse tranchée à la question de savoir laquelle des deux approches (supercellule ou agrégat) converge le plus rapidement en fonction de la taille du système (nombre d'atome dans l'agrégat central ou la supercellule).

#### *b/Imprécision liée à la taille de la supercellule*

La première source d'imprécision dans les calculs de défauts ponctuels est la taille de la supercellule. Ce problème ne se pose véritablement que pour les calculs de structure électronique, les calculs en potentiel empiriques pouvant être effectués sur des boîtes de très grande taille. Au contraire, les calculs *ab initio* étant très lents et le temps de calcul variant comme le cube du nombre d'atomes, la taille des supercellules est très limitée (de l'ordre de quelques dizaines d'atomes). La qualité des calculs en fonction de la taille de la boîte se mesure sur la convergence des énergies de formation de défauts. Deux facteurs interviennent dans cette convergence : les modifications de la structure électronique par rapport au cristal sans défaut et les relaxations des positions atomiques. En effet, même sans relaxation atomique, le défaut peut produire des réarrangements électroniques plus ou moins loin de son site (suivant la valeur de la constante diélectrique du matériau). Il apparaît ainsi que les calculs non relaxés effectués sur des métaux convergent très rapidement (voir l'exemple des lacunes dans le tungstène [Satta 1998]) alors que pour les semi-conducteurs ou les isolants ils peuvent converger beaucoup plus lentement (voir par exemple [Probert 2003]). Il existe par ailleurs un effet de relaxation atomique. Celle-ci peut conceptuellement se diviser en un réarrangement local de nature chimique qui est bien traité même dans des supercellules assez petites et une partie d'interactions élastiques avec le défaut dont la décroissance avec la distance au défaut est beaucoup plus lente ( $1/r^3$ ). Il existe également des problèmes

## I. Défauts ponctuels

spécifiques aux défauts chargés pour lesquels il existe des corrections particulières [Makov 1995].

Pratiquement, dans les calculs de structure électronique, on fait les calculs à la taille maximale possible pour le système considéré et les moyens informatiques à disposition. La convergence en fonction de la taille des supercellules est estimée par comparaison avec des calculs pour des tailles de supercellules inférieures.

### 3. Autres sources d'imprécisions dans les calculs de défauts en structure électronique *ab initio*

#### *a/Grille de points k et pseudopotentiels*

Au delà des problèmes de taille de supercellule, toutes les sources d'erreurs déjà présentes dans les calculs sans défaut peuvent jouer sur la précision des résultats des calculs avec défaut.

La première source d'erreur est la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (grille de points  $k$ ) utilisée dans les calculs. Celle-ci peut être ajustée sur des supercellules avec défaut de taille intermédiaire. Une fois la densité de point  $k$  dans l'espace réciproque déterminée pour une supercellule de petite taille, on peut raisonnablement utiliser une même densité de points  $k$  pour les supercellules plus grandes (qui ont une zone de Brillouin plus petite). Le nombre de points  $k$  est donc inversement proportionnel au volume (ou au nombre d'atomes) de la boîte. Cette diminution du nombre de points  $k$  avec l'accroissement du volume de la boîte fait que le temps de calcul à convergence comparable croît comme le carré plutôt que comme le cube du nombre d'atomes dans la boîte.

Une autre source d'erreur provient des pseudopotentiels utilisés. On note parfois des changements non négligeables (variation d'énergie de quelques dixièmes d'eV) avec les pseudopotentiels utilisés. Les calculs de défauts sont ainsi un test difficile de transférabilité pour les pseudopotentiels.

#### *b/Choix de la fonctionnelle*

On constate également que les énergies peuvent être fortement dépendantes de la fonctionnelle utilisée. Nous comparons dans la suite les résultats obtenus avec les fonctionnelles LDA et GGA. Nous obtenons des résultats qualitativement semblables mais quantitativement différents avec des écarts pouvant aller jusqu'à 0.8eV pour les énergies thermodynamiquement pertinentes des défauts.

Assez étrangement, de telles comparaisons entre LDA et GGA pour les défauts sont plutôt rares dans la littérature (voir par exemple [Snyder 2000; Besson 2002; Wright 2003; Hoshino 2001; Söderlind 2000; Capron 2000; Needs 1999]). Un dépouillement rapide de ces articles montre des différences allant de 0.1eV à 0.9eV suivant le type de défaut ce qui est cohérent avec les écarts que nous calculons. De plus, alors que pour les propriétés de volume les différences entre LDA et GGA sont claires et systématiques, il semble qu'il n'y ait pas de règle pour savoir quelle fonctionnelle donne les meilleurs résultats pour les études de défauts. On peut cependant rappeler que la fonctionnelle LDA étant plus cohésive que la GGA, on obtient pour les énergies d'adsorption des valeurs plus importantes en LDA qu'en GGA [Yun Wang 2003]. Par ailleurs, pour les énergies de formation de lacune dans les métaux la sous-estimation des énergies de formation est systématique et a été attribuée à un effet de surface [Carling 2000]. Mais lorsque la chimie ou la structure des défauts deviennent complexes ou



## I. Défauts ponctuels

que l'on considère des associations de défauts, il devient impossible de prédire les tendances (voir IV.1. ).

### *c/Précision globale attendue*

On voit qu'au total les sources d'imprécision dans les calculs *ab initio* de défauts ponctuels sont nombreuses. On peut jouer sur certaines d'entre elles pour améliorer la qualité du calcul sans trop l'alourdir (énergie de coupure, grille de points  $k$ ). Pour d'autres, les améliorations possibles théoriquement sont souvent inaccessibles en pratique (taille de la supercellule). Enfin certaines incertitudes proviennent d'ingrédients à la base des calculs dont l'effet est difficile à quantifier et prévoir (choix de la fonctionnelle et du pseudopotentiel). L'expérience montre que la précision que l'on peut espérer sur un calcul d'énergie de défauts fait sans trop de précaution (une seule taille de supercellule, une seule fonctionnelle, etc.) est de l'ordre de quelques dixièmes d'eV. Lorsque l'on raffine les calculs, on peut diminuer les incertitudes contrôlables et mesurer celles sur lesquelles on ne peut rien (choix de la fonctionnelle par exemple). Ces constatations ne doivent masquer le fait que les calculs *ab initio* restent infiniment plus précis que ceux faits en potentiels empiriques (voir III.1. et Deuxième partie I.2.) qui peuvent être qualitativement faux.

## II. Energétique des défauts ponctuels

A partir des énergies des boîtes contenant les défauts on peut remonter aux énergies physiquement pertinentes ; c'est à dire celles qui pilotent les concentrations de défauts via le terme exponentiel d'une distribution de Boltzmann. Selon les situations, ces énergies sont nommées énergies de formation, de mise en solution, etc. Si pour les corps purs simples ce passage des énergies des boîtes aux énergies physiques est simple, on va voir qu'il se complique pour les dopants et les composés. Nous présentons dans ce chapitre les formules et les concepts mis en oeuvre en les illustrant par le cas de l'oxyde d'uranium.

### 1. Energie de formation des auto-défauts ponctuels dans les corps purs simples

Nous rappelons brièvement le cas simple des auto-défauts ponctuels (lacune et interstitiel) dans les corps purs simples ce qui permet d'introduire nos notations et quelques concepts utiles pour la suite.

#### *a/Défauts élémentaires*

Les processus de création d'une lacune ou d'un interstitiel peuvent se présenter sous la forme d'équations de réactions où l'on part d'un cristal parfait pour arriver à un cristal contenant un défaut:



L'énergie de formation de ces défauts est la différence d'énergie entre un cristal parfait et un cristal avec défaut contenant le même nombre d'atomes. Elle s'obtient à partir des énergies des boîtes avec et sans défaut en corrigeant la différence de nombres d'atomes entre ces boîtes.

$$\mathcal{E}_V^F = E_V^{N-1} - \frac{N-1}{N} E_\emptyset^N \quad (3)$$

## I. Défauts ponctuels

$$\varepsilon_I^F = E_I^{N+1} - \frac{N+1}{N} E_{\emptyset}^N \quad (4)$$

Dans ces formules, comme dans toute la suite:

$\varepsilon$  indique une énergie physique. L'exposant indique la nature de l'énergie (ici une énergie de formation) et l'indice la nature du défaut (V pour lacune et I pour interstitiel);

E indique une énergie de boîte (calculée). L'exposant indique le nombre d'atome dans la boîte (N étant par convention le nombre d'atome dans la boîte sans défaut) et l'exposant la nature du défaut présent dans la boîte.

A partir des énergies de formation on peut remonter aux concentrations des défauts par :

$$[V] = K_V \exp(-\beta \varepsilon_V^F) \quad (5)$$

$$[I] = K_I \exp(-\beta \varepsilon_I^F) \quad (6)$$

Les constantes K dépendent des entropies de formation des défauts via:

$$K_V = \exp(s_V^F) \quad (7)$$

Celles-ci sont définies comme les différences d'entropie entre le cristal parfait et le cristal avec défaut. Le calcul de cette quantité est plus long et plus difficile conceptuellement que celui des énergies. Il est néanmoins possible [Roma 2001] [Harding 1989]. Pour notre part, nous n'avons pas calculé d'entropies de formation.

### *b/La paire de Frenkel*

Une paire de Frenkel est composée des deux défauts élémentaires lacune et interstitiel. Son équation de réaction est :



L'énergie de formation de ce défaut est :

$$\varepsilon_{PF}^F = E_V^{N-1} + E_I^{N+1} - 2E_{\emptyset}^N \quad (9)$$

Nous suivons ici la définition usuelle des défauts composés selon laquelle les défauts élémentaires qui les constituent sont totalement dissociés. Ainsi dans une paire de Frenkel, la lacune et l'interstitiel sont considérés comme non interagissant et très éloignés l'un de l'autre. Ils sont donc introduits dans deux boîtes distinctes.

Si l'on écrit la loi d'action de masse de la réaction (8) on obtient :

$$[V].[I] = K_{PF} \exp(-\beta \varepsilon_{PF}^F) \quad (10)$$

Cette équation peut se retrouver directement en multipliant les équations (5) et (6). En combinant (3), (4) et (8), on vérifie bien que :

$$\varepsilon_{PF}^F = \varepsilon_V^F + \varepsilon_I^F \quad (11)$$

Pour interpréter  $\varepsilon_{PF}^F$ , on poursuit couramment l'analyse en considérant le cas où il n'y a dans le cristal que des paires de Frenkel. Les concentrations de lacunes et d'interstitiels sont alors égales et valent:

$$[V] = [I] = (K_{PF})^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\beta \varepsilon_{PF}^F}{2}\right) \quad (12)$$

Cette présentation, quoique classique, décrit une situation artificielle et irréaliste. En effet il n'y a aucune raison pour que le nombre de lacune et d'interstitiels soient égaux. C'est même contradictoire avec les équations (5) et (6). L'équation (10) est beaucoup plus générale que l'équation (12). Elle reste valable en présence d'autres types de défauts, ponctuels ou non.

## 2. Energies des auto-défauts dans les composés

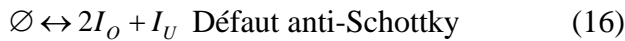
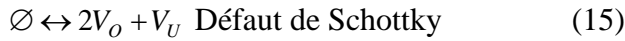
Lorsque l'on considère un composé, les formules ci-dessus ne sont plus valables. On parle d'auto-défauts pour qualifier les défauts mettant en jeu les éléments du composé par opposition aux dopants constitués d'autres éléments. Nous présentons les formules dans le cas de  $\text{UO}_2$  pour éviter les écritures alourdies du cas général. Les auto-défauts élémentaires dans  $\text{UO}_2$  sont les lacunes et interstitiels d'oxygène ou d'uranium. Dans les boîtes correspondant à ces défauts on a ajouté ou enlevé un atome d'uranium ou d'oxygène. Pour définir proprement les énergies de formation pour ces défauts, on doit distinguer les défauts intrinsèques des défauts extrinsèques.

Les défauts intrinsèques sont ceux qui ne nécessitent pas pour leur formation d'introduire des atomes dans le cristal ou d'en retirer. Dans le cas de  $\text{UO}_2$  ce sont les paires de Frenkel d'oxygène et d'uranium, le défaut de Schottky constitué de deux lacunes d'oxygène et d'une lacune d'uranium et le défaut complémentaire (anti-Schottky) constitué de trois interstitiels. Les défauts intrinsèques sont toujours des défauts composés de plusieurs défauts élémentaires.

Au contraire les défauts extrinsèques sont ceux pour lesquels on doit apporter ou enlever des atomes dans le cristal. Les exemples les plus simples sont naturellement les défauts élémentaires (lacunes et interstitiels). Ainsi pour créer une lacune d'oxygène dans  $\text{UO}_2$  sans créer d'autre défaut on doit retirer un atome d'oxygène du cristal.

### *a/Relations d'équilibre des défauts intrinsèques ou composés*

Dans le cas de  $\text{UO}_2$  les équations de réactions associées aux créations des défauts intrinsèques sont :



Cette dernière réaction est une combinaison des trois précédentes. L'énergie de formation du défaut anti-Schottky peut de ce fait être déduite des énergies de formation des deux paires de Frenkel et du défaut de Schottky.

Les énergies de formation de ces défauts s'obtiennent à partir des énergies des boîtes contenant les lacunes et interstitiels par:

$$\mathcal{E}_{FP_X}^F = E_{V_X}^{N-1} + E_{I_X}^{N+1} - 2 \times E^N \quad \text{pour les paires de Frenkel (X=O ou U)} \quad (17)$$

$$\mathcal{E}_S^F = E_{V_U}^{N-1} + 2 \times E_{V_O}^{N-1} - 3 \times \frac{N-1}{N} \times E^N \quad \text{pour le défaut de Schottky.} \quad (18)$$

Les concentrations des défauts élémentaires vérifient alors les relations d'équilibre:

$$[V_O][I_O] = K_O \exp(-\beta E_{FP_O}^F) \quad (19)$$

$$[V_U][I_U] = K_U \exp(-\beta E_{FP_U}^F) \quad (20)$$

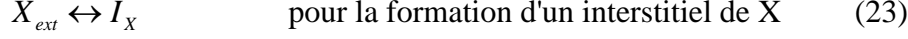
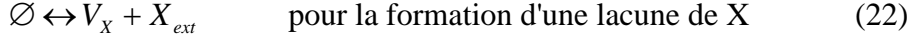
$$[V_O]^2 [V_U] = K_S \exp(-\beta E_S^F) \quad (21)$$

On voit que ces trois équations ne suffisent pas à déterminer les populations de défauts ponctuels. Il reste un degré de liberté dans le système d'équations. Ceci est général à tous les systèmes d'équation de défauts intrinsèques.

## I. Défauts ponctuels

### *b/Energies de formation des défauts extrinsèques*

Les défauts extrinsèques sont ceux dont l'équation de réaction fait apparaître explicitement des atomes extérieurs au composé. En se limitant aux défauts élémentaires, lacunes et interstitiels, ces équations de réaction s'écrivent:



$X_{ext}$  indique un atome de X (O ou U dans le cas de  $UO_2$ ) à l'extérieur du composé. Pour donner une valeur des énergies de formation de ces défauts il faut préciser un état de référence pour l'élément X.

$$\mathcal{E}_{\left(\begin{smallmatrix} V_X \\ I_X \end{smallmatrix}\right)}^F = E_{\left(\begin{smallmatrix} V_X \\ I_X \end{smallmatrix}\right)}^{N\mp 1} - E^N (\pm) E_X^{ext} \quad (24)$$

$E_X^{ext}$  est l'énergie de l'élément X dans son état de référence. Les valeurs des énergies de formation des défauts extrinsèques dépendent des états de référence choisis. Il est donc indispensable de préciser un état de référence lorsque l'on donne des valeurs d'énergies de formation. Un choix classique d'état de référence est l'atome X isolé. Pour notre part nous préférons l'élément X dans son état standard (par exemple uranium massif ou molécule de dioxygène).

Pour que les énergies de formation des défauts extrinsèques aient un sens, il faut introduire la notion de régime ouvert ou fermé.

### 3. Régimes ouvert et fermé

On peut conceptuellement distinguer deux situations expérimentales limites : les régimes ouvert et fermé. Dans le régime ouvert l'oxyde est en équilibre avec une ou plusieurs phases extérieures alors que dans le régime fermé on considère que sa stœchiométrie est fixée.

#### *a/Régime ouvert*

Dans le régime dit ouvert on considère l'équilibre de l'oxyde avec un certain nombre de phases extérieures. Par définition de l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques de chacun de ses constituants sont alors identiques dans chacune des phases. Rappelons la règle des phases qui stipule que le nombre de paramètres libres parmi la température, la pression et les potentiels chimiques de N éléments en équilibre dans un système de  $\phi$  phases est

$$P = N + 2 - \phi \quad (25)$$

Dans un corps pur simple, une fois précisées la température et la pression, le potentiel chimique de l'élément est parfaitement défini. En revanche, dans un oxyde, on ne peut pas définir les potentiels chimiques de ces constituants sans considérer qu'il est en équilibre avec une (2, etc. ) phases extérieures pour un oxyde à un (2, etc. ) cations.

L'énergie libre de formation d'un défaut ponctuel extrinsèque de X se définit alors par rapport au potentiel chimique de l'élément X par :

$$F^F = F^{N\mp 1} - F^N \pm \mu_X \quad (26)$$

Dans nos calculs nous n'avons calculé pour les solides que les énergies internes à température nulle. On obtient alors

$$F^F \approx E^{N\mp 1} - E^N \pm \mu_X \quad (27)$$

C'est l'énergie libre de formation issue de l'équation (27) qui intervient dans le terme exponentiel de la concentration de défaut.

## I. Défauts ponctuels

Pour les oxydes simples, la dégénérescence des potentiels chimiques est levée lorsque l'on précise la pression, la température et le potentiel chimique d'un élément. Pratiquement on choisit le plus souvent de fixer le potentiel chimique de l'oxygène gazeux en équilibre avec l'oxyde, c'est à dire de préciser sa pression. Le potentiel chimique du cation se déduit alors de celui de l'oxygène et l'on obtient alors les concentrations de défauts ponctuels en fonction de la pression partielle d'oxygène. Dans les oxydes mixtes, il faut de plus fixer un ou plusieurs potentiels chimiques cationiques.

### *b/Régime fermé et énergies de formation apparente*

Le fait que les équations (19) à (21) seules ne permettent pas de déterminer les concentrations de défauts ponctuels traduit l'indétermination des potentiels chimiques dans les oxydes. Cependant on peut concevoir un régime dit fermé où il n'existe aucun échange de matière entre l'oxyde et l'extérieur. Dans ce cas, sa stœchiométrie est constante. Si l'on peut écrire la dépendance de la stœchiométrie en fonction des concentrations de défauts, on obtient une équation supplémentaire qui permet de déterminer les concentrations. Ceci suppose de faire des hypothèses sur les défauts présents dans l'oxyde. Par exemple on peut ne considérer que les auto-défauts ponctuels, ce qui constitue le "Modèle de Défauts Ponctuels".

Ainsi dans  $\text{UO}_{2+x}$ , en écrivant le rapport entre les nombres d'atomes d'oxygène et d'uranium ( $2+x$ ), en fonction des concentrations de défauts on obtient, au premier ordre, la relation:

$$2[V_U] + [I_O] = 2[I_U] + 2[V_O] + x \quad (28)$$

(voir III.1 pour l'explication du facteur 2 devant la concentration de lacunes). L'équation (28) et les équations (19) à (21) permettent de calculer les concentrations de défauts en fonction de la stœchiométrie de l'oxyde d'uranium.

A partir de ces concentrations de défauts, il peut être pratique, à l'inverse, de définir une énergie de formation apparente par :

$$\mathcal{E}_{V_X}^{Fapp} = -kT \ln([V_X]) \quad (29)$$

Il s'agit de l'énergie de formation qu'aurait le défaut en régime ouvert pour un potentiel chimique de X redonnant la même concentration. Cette énergie n'est qu'un artifice de calcul mais elle permet de simplifier formellement les discussions (voir III.2 et P14)

## 4. Dopants

On s'intéresse ici aux sites d'insertion d'atomes de dopants dans un solide. Pour déterminer la stabilité d'un dopant dans des sites *préexistants*, il faut calculer l'énergie *d'incorporation*  $\mathcal{E}_{D,S}^{inc}$  du dopant (D) dans chacun des sites (S) par la formule:

$$\mathcal{E}_{D,S}^{inc} = E_{D_S} - E_S - E_D^{ref} \quad (30)$$

Dans cette formule:

$E_{D_S}$  est l'énergie de la boîte contenant le dopant dans son site;

$E_S$  est l'énergie de la boîte contenant le site inoccupé;

$E_D^{ref}$  est l'énergie du dopant à l'extérieur dans un état de référence qui doit être précisé.

Si on considère une insertion dans un site interstitiel,  $E_S$  est l'énergie d'une boîte sans défaut.

Si, en revanche, on considère une substitution d'un élément X par le dopant D,  $E_S$  est l'énergie d'une boîte contenant une lacune de X:

## I. Défauts ponctuels

$$E_S = E_{V_X}^{N-1} \quad (31)$$

Une énergie d'incorporation positive indique qu'un apport d'énergie est nécessaire pour introduire le dopant alors qu'un résultat négatif indique que l'on gagne de l'énergie à l'introduire. L'énergie d'incorporation est d'intérêt limité car elle ne tient pas compte de la disponibilité des sites d'insertion et elle ne permet donc pas de prédire quel est le site d'insertion le plus occupé à l'équilibre. Pour obtenir cette information il faut considérer l'énergie de mise en solution pour chaque site qui se définit comme la somme de l'énergie d'incorporation dans le site et de l'énergie de formation du site d'insertion. Bien sûr pour les sites interstitiels cette dernière énergie est nulle et les énergies d'incorporation et de mise en solution sont égales. Par contre, pour les sites substitutionnels on a :

$$\mathcal{E}_{D,S_X}^{sol} = E_{D,S_X}^{inc} + E_{V_X}^F \quad (32)$$

On voit ici l'intérêt de la notion d'énergie de formation apparente en régime fermé introduite précédemment. En négligeant les effets d'entropie, les énergies de mise en solution permettent d'exprimer les concentrations d'équilibre des dopants dans l'oxyde. Ces concentrations dépendent d'une part de l'état de référence choisi pour le dopant et d'autre part de la valeur des potentiels chimiques des constituants de l'oxyde via les énergies de formation des sites lacunaires.

$$[D]_S = K_S \exp(-\beta \mathcal{E}_{D,S}^{sol}) \quad (33)$$

Une énergie de mise en solution négative conduit à une solubilité infinie du dopant dans l'oxyde. Ceci est contradictoire avec les hypothèses d'écriture de l'équation (30) qui suppose que les dopants sont isolés les uns des autres. On quitte alors le cadre des défauts ponctuels : l'oxyde est instable vis à vis du dopage et on a formation d'une solution solide ou d'un nouveau composé.

## III. L'oxyde d'uranium

L'oxyde d'uranium est un matériau très important pour l'industrie nucléaire. C'est en effet le constituant principal du combustible des centrales actuelles. En collaboration avec François Jollet du Service de Physique de Matière Condensée du CEA Bruyères-le-Chatel, Thierry Petit et Michel Freyss du Service d'Etudes et de Simulation du comportement des Combustibles du CEA Cadarache, nous avons effectué deux études portant les auto-défauts et les produits de fission dans  $\text{UO}_2$ .

### 1. Défauts ponctuels [P11, P24]

Les défauts ponctuels sont considérés comme jouant un rôle essentiel dans les variations de stœchiométrie de  $\text{UO}_2$ . Celle-ci a un domaine très étendu puisque la phase fluorine est stable depuis  $\text{UO}_{1,9}$  jusqu'à  $\text{UO}_{2,25}$ . Dans ce travail, nous avons étudié les quatre défauts élémentaires : lacunes et interstitiels d'uranium et d'oxygène. Nos calculs ont été les premiers à permettre des comparaisons quantitatives satisfaisantes avec les données expérimentales. Les premiers calculs [P11] ont été réalisés en LDA. Michel Freyss a ensuite repris ces calculs en GGA [P24]. Nous présentons conjointement ces deux ensembles de résultats. Au delà de la simple comparaison entre les deux fonctionnelles, on verra que les changements d'énergies de formation observés entre les deux méthodes, bien que faibles, conduisent à des différences sur l'interprétation des résultats. Celle-ci repose sur le modèle de défauts ponctuels qui est

## I. Défauts ponctuels

supposé piloter la stœchiométrie de  $\text{UO}_2$ . Nos calculs ont montré qu'au delà des incertitudes encore importantes sur les valeurs d'énergies de formation des défauts, il se pose des questions sur l'applicabilité de ce modèle. En particulier, nos résultats indiquent que la surstœchiométrie de l'oxyde d'uranium, met en jeu (au delà d'un certain seuil) des agrégats d'interstitiels d'oxygène et non des interstitiels isolés.

### *a/Détails techniques*

Nous avons utilisé pour ces calculs le code d'onde plane PWSCF. Le pseudopotentiel de l'uranium de type Trouiller-Martins [Troullier 1991] avait été mis au point par Thien Nga Le de l'équipe de Bruyères le Chatel. Notre étude était la première à utiliser un formalisme de pseudopotentiel pour décrire l'uranium. Rappelons (voir chapitre I) que LDA et GGA conduisent à un état métallique pour  $\text{UO}_2$ . Les propriétés structurales de  $\text{UO}_2$  sans défaut (voir tableau 1) sont pourtant assez bien décrites en particulier par la fonctionnelle GGA. Notre oxyde d'uranium, étant métallique, il n'est pas possible d'étudier les états de charge des défauts. Nous sommes donc limités aux défauts neutres.

a (Å)			B (GPa)		
LDA	GGA	exp.	LDA	GGA	exp.
5.24	5.40	5.47	252	194	207

*Tableau 1: propriétés de volume de  $\text{UO}_2$ ; paramètre de maille et module d'incompressibilité*

Les énergies des défauts élémentaires et intrinsèques ont été calculées suivant la méthodologie exposée dans les chapitres I et II. Les supercellules utilisées comportent 48 ( $\pm 1$ ) atomes ce qui est le maximum qui nous était accessible. En comparant avec une supercellule de taille immédiatement inférieure (24 atomes), on obtient des différences d'énergies de 0.5eV au maximum. La convergence obtenue est donc plutôt bonne pour cette supercellule de taille limitée. La relaxation des configurations atomiques a un effet négligeable pour l'énergie des défauts d'oxygène mais s'avère importante pour les défauts d'uranium. En effet les énergies des lacunes (resp. interstitiels) d'uranium diminuent, en LDA, de 1.7eV (resp. 0.6eV) lorsque l'on tient compte des relaxations.

### *b/Défauts intrinsèques*

Les énergies de formation des défauts intrinsèques composés (paires de Frenkel et défaut de Schottky) sont indiquées tableau 2.

On compare avec des valeurs expérimentales [Matzke 1987] et des résultats d'études antérieures. Les valeurs expérimentales proviennent d'expériences de diffusion analysées dans le cadre du modèle de défauts ponctuels (voir d/ et e/). Les études précédentes en simulation à l'échelle atomique avaient été réalisées à l'aide de potentiels empiriques [Jackson 1987] ou avec des codes de structure électronique LMTO-ASA [Petit 1998] (Linear Muffin Tin Orbitals-Atomic Sphere Approximation). On peut noter que les valeurs calculées en ondes planes, tant en LDA qu'en GGA sont proches des estimations expérimentales ce qui n'est pas le cas des valeurs obtenues en LMTO-ASA ou en potentiels empiriques. L'écart observé pour ces dernières méthodes n'est pas inattendu. On retrouve pour les potentiels empiriques la surestimation que nous avons mise en évidence sur le zircon (voir plus loin IV.1). De même, les calculs ASA conduisent souvent à des énergies de défauts surestimées. Notons que l'effet

## I. Défauts ponctuels

principal n'est pas un effet de relaxation atomique mais bien une meilleure description de la structure électronique en ondes planes.

$\varepsilon^f(\text{eV})$	LDA	GGA	Estimations expérimentales	LMTO-ASA	Pot. Emp.
PF(O)	3.9	3.6	3.0-4.6	6.7	4.8
PF(U)	10.7	11.8	9.5	30.6	19.4
Schottky	5.8	5.6	6.0-7.0	17.1	11.3
Anti-Sch.	12.7	13.4	8.5-12.7	26.9	17.7

Tableau 2: Energies de formation des défauts intrinsèques de  $\text{UO}_2$ ; comparaison entre calculs en ondes planes (LDA, GGA), LMTO-ASA (LDA), en potentiels empiriques et les estimations expérimentales

Les différences entre résultats LDA et GGA sont assez faibles (maximum 0.5eV pour le défaut anti-Schottky). Les résultats GGA semblent cependant s'écarter un peu plus des fourchettes expérimentales que les résultats LDA. Une lecture rapide de ces résultats conduirait donc à penser que la LDA décrit mieux les défauts ponctuels dans  $\text{UO}_2$  que la GGA, mais on va voir que le calcul de la variation des populations de défauts en fonction de la stœchiométrie conduit à une conclusion différente.

### c/Défauts élémentaires

Les énergies de formation des défauts élémentaires sont données tableau 3. Dans ce tableau on a choisi comme référence les éléments dans leur état standard : molécule de dioxygène et uranium métallique. Ces choix de potentiels chimiques de O et U ne sont pas cohérents entre eux car ils ne correspondent à aucune situation d'équilibre de  $\text{UO}_2$ . De ce fait, on ne peut pas déduire de ces valeurs les énergies des défauts composés mettant en jeu plusieurs types d'atomes.

$\varepsilon^f(\text{eV})$	LDA	GGA	LMTO-ASA
$V_O$	6.7	6.1	10.0
$I_O$	-2.9	-2.5	-3.3
$V_U$	3.3	4.8	19.1
$I_U$	7.3	7.0	11.5

Tableau 3: Energies de formation des défauts extrinsèques de  $\text{UO}_2$ .

Le fait que l'interstitiel d'oxygène ait une énergie de formation négative n'est pas une erreur. Cela indique simplement que l'énergie interne d'un atome d'oxygène est plus basse en position interstitielle dans  $\text{UO}_2$  que dans une molécule de dioxygène ce qui est cohérent avec l'oxydation très facile de  $\text{UO}_2$  à l'air [Péris 1953].

### d/Concentration des défauts et stœchiométrie

Il est expérimentalement connu que les défauts d'oxygène sont plus nombreux que les défauts d'uranium dans le dioxyde d'uranium quelles que soient la température et la stœchiométrie. Les variations de stœchiométrie dans  $\text{UO}_{2+x}$  sont donc accommodées principalement par des défauts d'oxygène ponctuels ou non. Traditionnellement on analyse ces variations dans le cadre du "modèle de défauts ponctuels" [Matzke 1966; Matzke 1987;



## I. Défauts ponctuels

Lidiard 1966]. Ce nom recouvre simplement l'hypothèse que la variation de stœchiométrie peut être décrite uniquement par les changements de concentration de défauts *ponctuels et isolés*.

Aux équations de loi d'action de masse pour les défauts composés intrinsèques (19), (20) et (21) s'ajoute donc l'équation (28) :

$$[V_o][I_o] = K_o \exp(-\beta E_{FP_o}^F) \quad (19)$$

$$[V_U][I_U] = K_U \exp(-\beta E_{FP_U}^F) \quad (20)$$

$$[V_o]^2 [V_U] = K_s \exp(-\beta E_s^F) \quad (21)$$

$$2[V_U] + [I_o] = 2[I_U] + 2[V_o] + x \quad (28)$$

Le facteur 2 devant la concentration de lacunes provient de ce que les concentrations se définissent comme le nombre de défauts présents divisés par le nombre de sites possibles pour leur insertion. Pour les lacunes d'oxygène dans  $UO_2$  il y a deux sites possibles par maille élémentaire au contraire de tous les autres types de défauts ponctuels qui n'ont qu'un site possible par maille élémentaire. Ainsi dans un cristal d'oxyde d'uranium contenant le même nombre d'interstitiels que de lacunes d'oxygène la concentration en lacunes sera deux fois plus faible. Ces quatre équations permettent de calculer pour toutes les stœchiométries  $x$  les concentrations de défauts ponctuels. On obtient alors les populations de défauts ponctuels en fonction de la stœchiométrie  $x$  et de la température (figure1).

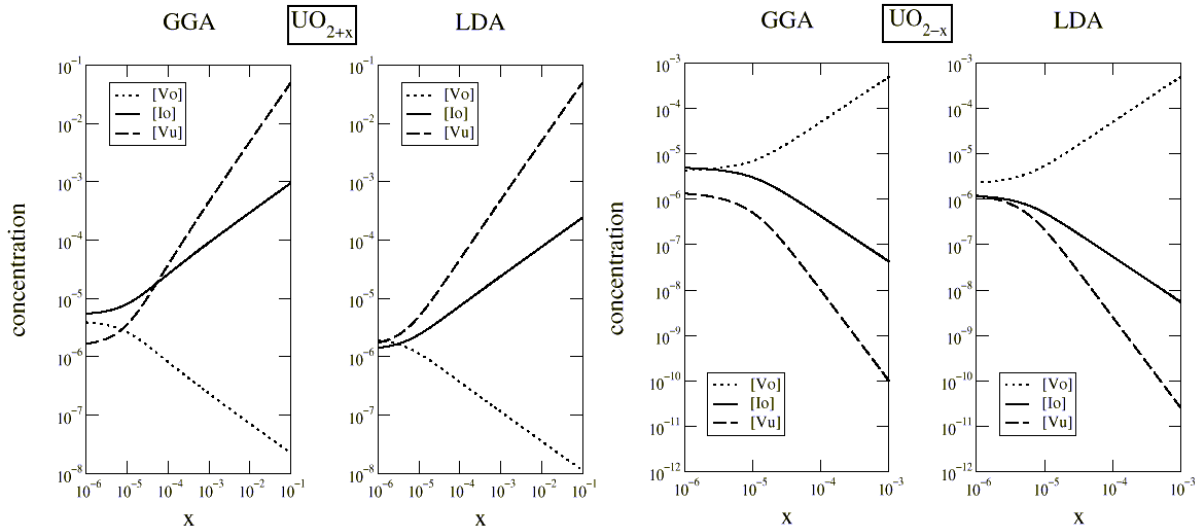


Figure 1: concentration des défauts dans  $UO_2$  en fonction de la stœchiométrie ( $x$ ) pour une température de 1700K ; à gauche sur-stœchiométrie, à droite sous-stœchiométrie.

Pour le composé sous-stœchiométrique, le défaut dominant est la lacune d'oxygène.

Pour l'oxyde parfaitement stœchiométrique (limite pour  $x$  tendant vers 0 des courbes de la figure 1), on note une différence entre LDA et GGA. En GGA, les défauts majoritaires sont les lacunes et interstitiels d'oxygène en nombre égaux. En LDA, les trois défauts lacunes et interstitiels d'oxygène et lacune d'uranium sont en concentrations quasi-égales.

Pour l'oxyde sur-stœchiométrique, les lacunes d'uranium deviennent majoritaires, au delà de  $x=10^{-4}$  pour la GGA, dès  $x=0$  pour la LDA.

## I. Défauts ponctuels

On trouve donc que les lacunes d'uranium sont prépondérantes pour le régime sur-stœchiométriques. Ceci est en contradiction avec les faits expérimentaux qui montrent que la sur-stœchiométrie est accommodée par des interstitiels d'oxygène. Le modèle de défauts ponctuels avec nos valeurs calculées des énergies de formation de défaut ne reproduit pas la domination des interstitiels d'oxygène dans l'oxyde sur-stœchiométrique.

### *e/Applicabilité du modèle de défaut ponctuels*

Nous sommes arrivés à une contradiction apparente dans les résultats : les valeurs calculées sont en accord avec les fourchettes expérimentales des énergies de formation mais elles ne reproduisent pas les variations de stœchiométries de  $\text{UO}_{2+x}$ . En fait ce sont les estimations expérimentales elles-mêmes posent problème.

En effet, seule l'énergie de formation des paires de Frenkel d'oxygène a été directement mesurée expérimentalement. Les autres énergies de formation, en particulier celle du défaut de Schottky proviennent d'expériences de diffusion analysées dans le cadre du modèle de défauts ponctuels. Le raisonnement est le suivant :

On connaît expérimentalement les coefficients de diffusion de l'uranium et de l'oxygène et leurs variations avec la stœchiométrie ([Matzke 1987]) ainsi que l'énergie de formation des paires de frenkel d'oxygène. Supposons que les défauts ponctuels soient responsables de la stœchiométrie (modèle de défauts ponctuels) et de la diffusion. La variation des coefficients de diffusion avec la stœchiométrie va suivre la variation de concentration de défauts ponctuels. On peut alors en déduire les énergies de formation des défauts. Ecrivons les équations correspondant à ce raisonnement :

♦ sous-stœchiométrie  $x < 0$

L'écart à la stœchiométrie est accommodé par les lacunes d'oxygène, l'équation (28) se réduit à :

$$[V_O] = -\frac{x}{2} \quad (34)$$

Les concentrations des autres défauts en découlent via (19) à (21) :

$$[I_O] = -\frac{2}{x} \exp(-\beta E_{FP_O}^F) \quad (35)$$

$$[V_U] = \frac{4}{x^2} \exp(-\beta E_S^F) \quad (36)$$

$$[I_U] = \frac{x^2}{4} \exp(-\beta (E_{FP_U}^F - E_S^F)) \quad (37)$$

♦ A la stœchiométrie parfaite le défaut majoritaire est la paire de Frenkel d'oxygène.

On a alors :

$$[I_O] = 2[V_O] = \sqrt{2} \exp(-\frac{\beta}{2} E_{FP_O}^F) \quad (38)$$

$$[V_U] = 2 \exp(-\beta (E_S^F - E_{FP_O}^F)) \quad (39)$$

$$[I_U] = \frac{1}{2} \exp(-\beta (E_{FP_U}^F + E_{FP_O}^F - E_S^F)) \quad (40)$$

L'hypothèse selon laquelle la paire de Frenkel d'oxygène est majoritaire n'est vraie que si

## I. Défauts ponctuels

$$\frac{E_{FP_O}^F}{2} < \frac{E_S^F}{3} \quad (41)$$

♦ oxyde sur-stœchiométrie  $x > 0$

L'écart à la stœchiométrie est accommodé par les interstitiels d'oxygène.

$$[I_O] = x \quad (42)$$

$$[V_O] = \frac{1}{x} \exp(-\beta E_{FP_O}^F) \quad (43)$$

$$[V_U] = x^2 \exp(-\beta(E_S^F - 2E_{FP_O}^F)) \quad (44)$$

$$[I_U] = \frac{1}{x^2} \exp(-\beta(E_{FP_U}^F + 2E_{FP_O}^F - E_S^F)) \quad (45)$$

L'équation (44) montre que les interstitiels d'oxygène ne dominent que si

$$2E_{FP_O}^F < E_S^F \quad (46)$$

Les conditions (41) et (46) sont problématiques (voir tableau 4)

	$\frac{E_{FP_O}^F}{2}$	$\frac{E_S^F}{3}$
LDA	1.95	1.97
GGA	1.80	1.86

Tableau 4: termes de l'équation (41) calculés en LDA et GGA.

On voit que la condition (41) n'est pas vraiment vérifiée pour les valeurs LDA alors qu'elle l'est pour les valeurs GGA. Ceci explique que la GGA donne bien pour l'oxyde stœchiométrique une forte concentration de paires de Frenkel d'oxygène au contraire de la LDA (voir d/). L'équation (46) n'est vérifiée ni en LDA ni en GGA ce qui conduit aux fortes concentrations de lacunes d'uranium aux fortes sur-stœchiométries.

Pour ce qui est des valeurs expérimentales, il existe de nombreuses estimations de l'énergie de formation de la paire de Frenkel d'oxygène. On trouve dans la littérature les valeurs 3.5eV [Matzke 1987], 3.7eV [Stratton 1987], 4.1 eV [Murch 1987], 4.6 eV [Clausen 1984] et 5.8eV [Tetot 1985].

Selon que l'on choisit l'une ou l'autre de ces valeurs on obtient, à partir des mesures de coefficients de diffusion une énergie de formation du défaut de Schottky qui vérifie ou non l'équation (41). Si l'équation (41) n'est pas vérifiée on arrive à une contradiction qui indique que le modèle de défaut ponctuel n'est pas applicable.

### *f/Conclusion*

Le calcul des énergies de formation de défauts ponctuels dans  $UO_2$  donne des résultats quantitativement en accord avec les prédictions expérimentales. Mais cet accord quantitatif qui nous a permis de d'appliquer le modèle de défauts ponctuels de variation de stœchiométrie de  $UO_{2+x}$  a fait apparaître une contradiction interne dans ce modèle pour l'oxyde sur-stœchiométrique. Il semble indispensable, dans ce régime, de considérer les agrégats d'interstitiels d'oxygène (agrégats de Willis). C'est parfois le cas dans des modèles purement empiriques (voir par exemple Nakamura [Nakamura 1986]). Cependant dans ces modèles, les énergies de formation de ces défauts ne sont pas issues de calculs mais sont

## I. Défauts ponctuels

considérées comme des paramètres ajustables pour tenter de reproduire les diagrammes  $x$ - $P(O_2)$  expérimentaux.

Malheureusement, du point de vue de la simulation à l'échelle atomique, il est difficile de faire des calculs sur ces agrégats de cette taille. Notons de plus qu'ils posent des problèmes conceptuels pour le calcul de leur entropie de configuration et que la relation entre énergie de formation et concentration s'en trouve compliquée.

### 2. Insertion de produits de fission [P14]

Le comportement (état chimique, site d'insertion, diffusion) des produits de fission (PF) dans le combustible nucléaire est un paramètre important en particulier dans le contexte du stockage direct (sans retraitement) du combustible irradié. Ce comportement joue en effet sur le possible relâchement de ces PF, ce que l'on souhaite bien sur éviter. Les ingénieurs du CEA chargés d'étudier les possibilités offertes par le stockage direct nous ont demandé d'étudier en particulier les sites d'insertion et les énergies de quelques produits de fission dans  $UO_2$ . Sur leur conseil, nous nous sommes intéressés à quatre produits de fission : le krypton, le césium, l'iode et le strontium. A cette liste a été ajouté l'hélium qui n'est pas à proprement parler un produit de fission mais qui serait produit en quantité non négligeable par les désintégrations  $\alpha$  en cas de stockage du combustible irradié.

#### *a/Détails techniques*

Trois sites d'insertion des PF ont été considérés : substitution d'un atome d'oxygène, substitution d'un atome d'uranium et position interstitielle octaédrique. Cette étude venant à la suite de celle sur les défauts ponctuels (voir 1. ), elle reprend les mêmes ingrédients. Pour ce qui concerne les PF, les pseudopotentiels de He et Kr sont à norme conservée de type Trouiller-Martins [Troullier 1991] . Pour les autres PF (I, Cs, Sr) nous avons utilisé les pseudopotentiels tabulés HGH [Hartwigsen 1998] auquel nous avons adapté le code PWSCF. Nous ne sommes intéressés qu'aux tendances qualitatives: ordres préférentiels des sites d'insertion, signe et estimation des énergies de mise en solution. Dans la grande échelle allant de "rapide et grossier" à "lent et précis", le code PWSCF a été utilisé ici de façon improbable comme un code "lent et grossier". De plus, par manque de temps (temps de calcul et temps de développement du calcul des forces pour les pseudopotentiels HGH), nous n'avons considéré les relaxations que pour les atomes d'He et de Kr. Si pour les atomes d'He celles-ci sont peu importantes, pour les atomes de Kr les énergies non relaxées sont 1eV à 3eV au dessus des énergies relaxées. La précision attendue des calculs est donc faible (quelques eV). Comme le montrent, nos calculs (voir l'article P14), cette précision très médiocre est cependant bien meilleure que celles des calculs en potentiels empiriques disponibles dans la littérature. Dans le même esprit nous avons pris comme référence extérieure pour les PF les atomes isolés (et non les états standard).

On a vu (II.4.) que les énergies des dopants dépendent des énergies de formation de leur sites d'insertion. Pour être cohérent, nous n'avons considéré que les énergies non relaxées pour les défauts ponctuels de  $UO_2$ . Celles-ci vérifient l'équation (41). Nous avons choisi d'appliquer le modèle de défauts ponctuels (voir 1.e/), bien que l'équation (46) ne soit pas vérifiée, en sachant que nos résultats sont incertains pour les très grandes sur-stœchiométrie.

## I. Défauts ponctuels

### b/Energies de formation apparente des lacunes

Pour faciliter les comparaisons avec les articles de la littérature comme [Grimes 1991], nous avons utilisé les énergies de formation apparentes des lacunes qui se déduisent des formules (34) à (46):

stœchiométrie	$x < 0$	$x = 0$	$x > 0$
$E_{V_O}^{Fapp}$	$-kT \ln(-x/2)$	$\frac{E_{FP_O}^F}{2} + kT \ln(2)$	$E_{FP_O}^F + kT \ln(x)$
$E_{V_U}^{Fapp}$	$E_S^F + 2kT \ln(-x/2)$	$E_S^F - E_{FP_O}^F - kT \ln(2)$	$E_S^F - 2E_{FP_O}^F - 2kT \ln(x)$

Tableau 5: Energies de formation apparente des lacunes d'oxygène et d'uranium dans  $UO_2$  en fonction de la stœchiométrie (dans le modèle de défauts ponctuels).

On peut simplifier encore les écritures en négligeant les variations des énergies de formation apparentes avec la température dans le tableau ci-dessus, c'est à dire en ne considérant que les trois cas limites de sous-stœchiométrie, sur-stœchiométrie et stœchiométrie parfaite. On voit ainsi que le concept d'énergie de formation apparente permet de simplifier la discussion. Une fois négligés les effets de température, il permet de ramener la variation de comportement de l'oxyde avec les changements de stœchiométrie à trois cas limites et à ne discuter qu'en termes d'énergie.

### c/Energies d'incorporation et de mise en solution

Les énergies d'incorporation et de mise en solution (telles que définies II.3) sont indiquées dans le tableau 6.

Rappelons que les énergies d'incorporation mesurent le gain d'énergie à placer un PF dans un site préexistant. Elles peuvent donner une idée des comportements dans le cas où la concentration en défauts est bien supérieure à celles des PF. A l'inverse, les énergies de mise en solution tiennent compte des énergies de formation des sites et sont donc pertinentes à l'équilibre thermodynamique de tous les défauts. Les énergies d'incorporation fortement positives que l'on trouve pour le krypton, l'iode et le Césium indiquent que quel que soit la concentration de sites disponibles, l'introduction de ces PF dans  $UO_2$  est largement défavorable. Au contraire il est favorable d'incorporer un atome de Sr dans une lacune d'uranium. Les énergies d'incorporation des atomes d'hélium sont faibles ce qui indique une faible interaction de ces atomes avec l'environnement dans  $UO_2$ .

Les énergies de mise en solution du tableau 6 montrent que le site majoritaire des atomes d'I, Cs et Sr est la lacune d'uranium, même dans les situations sous-stœchiométriques ou celle-ci est en faible concentration. En revanche, pour les gaz rares le site d'insertion thermodynamiquement le plus favorable dépend de la stœchiométrie. Ainsi le Kr aura tendance à se trouver dans les lacunes d'oxygène dans les oxydes sous stœchiométriques et dans les lacunes d'uranium dans les oxydes sur stœchiométriques.

Les énergies de mise en solution calculées sont en bon accord avec ce qui est connu du comportement des PF dans le combustible [Kleykamp 1985; Grimes 1992]. Les atomes de Kr, I et Cs dont on sait qu'ils sont insolubles dans  $UO_2$  ont des énergies de mise en solution largement positives pour toutes les stœchiométries.

## I. Défauts ponctuels

	énergies d'incorporation	$E_{\text{sol}}$	$x < 0$	$x = 0$	$x > 0$
He-O	1.8	He-O	1.8	3.7	5.7
He-U	0.2	He-U	7.7	3.8	-0.1
He octa	1.3	He octa	1.3	1.3	1.3
Kr-O	10.0	Kr-O	10.0	11.9	13.9
Kr-U	5.1	Kr-U	12.6	8.7	4.8
Kr octa	10.6	Kr octa	10.6	10.6	10.6
Cs-O	17.9	Cs-O	17.9	19.8	21.8
Cs-U	3.6	Cs-U	11.1	7.2	3.3
Cs octa	15.0	Cs octa	15.0	15.0	15.0
I-O	14.8	I-O	14.8	16.7	18.7
I-U	4.1	I-U	11.6	7.7	3.8
I octa	13.2	I octa	13.2	13.2	13.2
Sr-O	9.2	Sr-O	9.2	11.1	13.1
Sr-U	-6.4	Sr-U	1.1	-2.8	-6.7
Sr octa	6.9	Sr octa	6.9	6.9	6.9

Tableau 6: Energies d'incorporation et de mise en solution des produits de fission dans  $\text{UO}_2$  en (eV).

Le cas du strontium est particulièrement intéressant et illustre bien la notion d'énergie de mise en solution. En effet, on considère généralement que le strontium est soluble dans  $\text{UO}_2$ , mais sa solubilité est réputée dépendre de façon importante du rapport oxygène/uranium en particulier dans le domaine sous-stœchiométrique. Nos calculs reproduisent bien ce comportement : nous trouvons une énergie de mise en solution négative pour les oxydes stœchiométriques et sur stœchiométriques, alors que dans le cas sous-stœchiométrique l'énergie de mise en solution passe continûment (voir P14) de négative à positive lors que l'on s'écarte de la stœchiométrie parfaite. Ceci indique un passage progressif d'une bonne solubilité à l'insolubilité lorsque la stœchiométrie de l'oxyde s'écarte de plus en plus de la valeur parfaite. Nos calculs montrent que ce changement progressif ne provient pas d'un changement de comportement de Sr mais de la simple diminution du nombre de lacunes d'uranium disponible.

## IV. Défauts ponctuels dans la silice amorphe [P19, P20]

J'expose brièvement ici les résultats de la thèse de Layla Martin-Samos (2001-2004) à l'encadrement de laquelle Yves Limoge a bien voulu m'associer. Layla Martin-Samos a présenté les résultats de son travail dans deux articles (P19, P20).

### 1. Introduction

Cette thèse s'attaque à la modélisation de la diffusion dans la silice amorphe et s'inscrit dans un effort de recherche visant à comprendre les mécanismes fondamentaux de diffusion dans les verres ce qui constitue un sujet important pour le CEA vu que les déchets radioactifs sont conditionnés en France dans des verres complexes.

## I. Défauts ponctuels

Plus précisément, ce travail concerne les auto-défauts de la silice : lacune et interstitiel d'oxygène et de silicium. Les énergies de formation et structures de ces défauts ont été calculées. Le calcul des énergies et chemins de migration de ces défauts a également été rapidement abordé, mais nous ne présentons ici que les énergies de formation des défauts ponctuels.

Le fait d'étudier un amorphe pose plusieurs problèmes spécifiques. D'abord, au contraire du cas des cristaux, il n'est pas évident d'obtenir un modèle structural à l'échelle atomique, les expériences ne donnant que des indications très partielles sur la structure atomique. Il est donc nécessaire de mettre au point une procédure numérique de génération de la structure du verre et de la valider autant que possible sur les faits expérimentaux disponibles.

Ensuite le fait même que le verre soit amorphe implique qu'il existe un très grand nombre (en principe une infinité) de sites inéquivalents pour les atomes constituant ce verre et de même pour les sites de défauts. En principe, chaque site de défaut est donc particulier. En pratique on doit se limiter à la distribution de sites de défauts correspondant à la boîte de simulation que l'on utilise. Cette multiplicité augmente évidemment beaucoup la charge de calcul, puisque pour chaque type de défaut, on doit calculer sa structure et son énergie pour le plus grand nombre possible de configurations. Là encore se pose la question de la représentativité du modèle de verre que l'on utilise.

Enfin les énergies de formation ou de migration des défauts sont naturellement distribuées ce qui pose des problèmes conceptuels dans le calcul des coefficients de diffusion à partir de ces énergies [Limoge 1990].

## 2. Génération du modèle de verre

L'objectif était d'obtenir une boîte de simulation tripériodique dont les positions atomiques soient raisonnablement représentatives de celles d'une silice amorphe par essence aperiodique. Une bonne boîte doit être de taille suffisamment grande pour bien reproduire ce que l'on sait expérimentalement de la structure du verre et pour présenter une dispersion suffisante pour les sites de défauts. Cependant elle doit être d'une taille assez petite pour qu'il soit possible d'effectuer les calculs *ab initio* nécessaires aux études de défauts. Cette limitation en taille fait que certaines caractéristiques à moyenne distance (comme ici la distribution des tailles d'anneaux) ne peuvent pas être reproduites.

La méthode usuelle pour générer un verre est de chauffer une super-cellule d'un cristal de même composition et de la tremper lentement pour obtenir un modèle de verre. On sait que la vitesse numérique de trempe joue sur la qualité de la structure vitreuse obtenue. On a de ce fait intérêt à effectuer ces calculs avec une méthode permettant une trempe la plus lente possible, c'est à dire d'utiliser des potentiels empiriques. En revanche, pour étudier quantitativement les défauts, il est indispensable d'utiliser les méthodes de structure électronique *ab initio*. Nous avons donc choisi de générer la silice en deux étapes. Le chauffage et la trempe ont été réalisés avec des potentiels empiriques adaptés à  $\text{SiO}_2$  [van Beest 1990] ; puis nous sommes passés à la DFT pour les calculs de défauts. Après ajustement des paramètres de trempe on obtient une structure présentant une bonne topologie en termes de connectivité (tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , liaisons Si-O-Si) et une distribution d'anneaux (Si-O-Si-O...) correcte pour la boîte de 108 atomes que nous avons générée.

## 3. Energies de formation des défauts élémentaires

Etant donné nos moyens de calculs il était impossible de calculer toutes les structures et énergies de défauts avec un code d'ondes planes. Nous avons pour ce faire choisi d'utiliser le code SIESTA qui est beaucoup plus rapide et à peine moins précis (voir I. ). Nous avons utilisé une base spécifiquement mise au point pour  $\text{SiO}_2$  qui nous a été fournie par les auteurs du code [Anglada 2001]. Les tests de comparaison avec PWSCF sur la structure et l'énergie du verre et de quelques défauts ont permis de valider cette base et l'utilisation de SIESTA.

Nous avons calculé les énergies et configurations des lacunes et interstitiels d'oxygène et de silicium. Nous avons utilisé toutes les possibilités échantillonnage des sites de défauts que nous offraient la boîte de 108 atomes :

- Les lacunes correspondant aux 72 (resp. 36) sites d'atomes d'oxygène (resp. de silicium) ont été considérées.
- Pour les interstitiels d'oxygène des configurations en pont peroxyde ( $\text{Si-O-O-Si}$ ) étaient attendues. Nous avons calculé les 72 configurations possibles de pont peroxyde d'interstitiels (une pour chaque atome d'oxygène de la boîte).
- Un interstitiel de silicium a été initialement placé au centre de chacun des anneaux de taille comprise entre 3 et 6, au nombre de 120 dans la boîte. Certaines positions étant quasi-identiques, le nombre d'interstitiels de silicium effectivement obtenus est de 84.

On voit que l'étude de la silice amorphe nécessite de considérer beaucoup plus de configurations de défauts (ici 264) que celle d'une phase cristalline de  $\text{SiO}_2$  (4 défauts différents). Nous ne présentons ici que les énergies des défauts neutres. La thèse discute également des défauts chargés et des différences de structure avec les défauts neutres. Ces défauts chargés ont été calculés par Nicolas Richard du CEA Bruyères-le-Chatel.

On voit sur les figures 2 et 3 que les énergies de formation de défauts sont distribuées. Les défauts d'oxygène présentent tous la même structure:

- pont peroxyde  $\text{Si-O-O-Si}$  pour les interstitiels ;
- liaison  $\text{Si-Si}$  pour les lacunes.

Cette uniformité topologique conduit à une forme gaussienne de la distribution d'énergies de formation. A l'inverse les défauts de silicium présentent des topologies variées et leurs distributions d'énergies sont plus irrégulières.

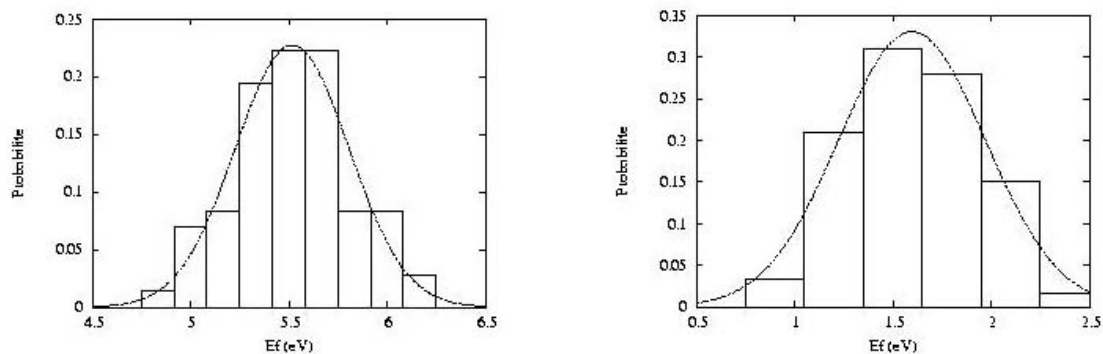


Figure 2 : distribution des énergies de formation des défauts d'oxygène dans  $\alpha\text{-SiO}_2$  : lacunes (à gauche) et interstitiels d'oxygène (à droite). La référence énergétique est la molécule de dioxygène



## I. Défauts ponctuels

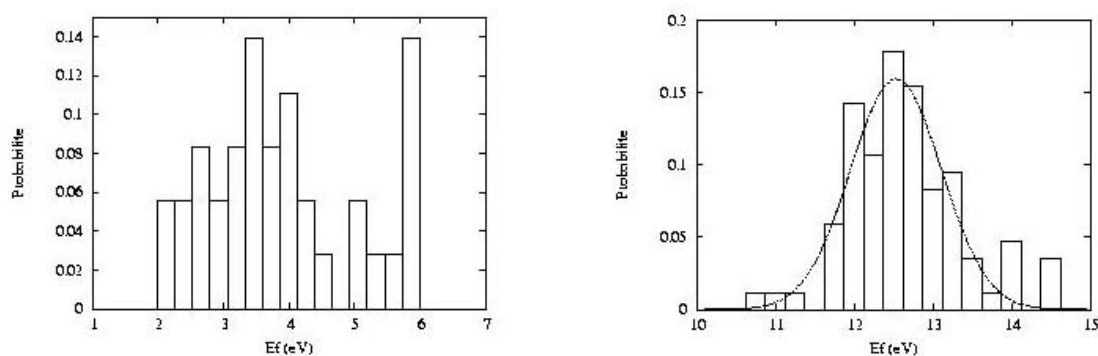


Figure 3: distribution des énergies de formation des défauts de silicium dans  $a\text{-SiO}_2$  : lacunes (à gauche) et interstitiels de silicium (à droite). La référence énergétique est la molécule de dioxygène (à pression ambiante).

En moyenne, l'énergie de formation des lacunes (resp. interstitiels) d'oxygène est 0.15eV (resp. 0.34eV) plus basse que dans le quartz  $\alpha$ . La paire de Frenkel d'oxygène a une énergie de formation moyenne de 6.9eV, 0.5eV en dessous de celle du quartz. Pour les défauts de silicium, on trouve les mêmes tendances : l'énergie de formation des lacunes (resp. interstitiels) est inférieure de 0.7eV (resp. 1.3eV) à ce qu'elles sont dans le quartz. La paire de Frenkel de silicium a une énergie de formation de 16.3eV.

Nous avons recherché les propriétés du verre sans défaut qui pourrait rendre compte de la dispersion des énergies de formation des défauts. Aucune corrélation n'a pu être établie avec les distances et angles interatomiques, les volumes de Voronoi ou la statistique d'anneaux. En revanche, une relation apparaît clairement entre les valeurs des énergies de formation des défauts et les contraintes atomiques locales sur l'atome qui fait défaut (atome lacunaire ou membre préexistant du pont O-O ou Si-Si pour les interstitiels).

Cette corrélation est très bien vérifiée pour les défauts d'oxygène mais l'est moins pour les défauts de silicium, ce qui s'explique par une relaxation moins uniforme et un réarrangement topologique plus important pour ces derniers. Il faut noter que la notion de contrainte locale n'a pas (encore) de définition claire pour les méthodes de structure électronique. De ce fait les énergies de formation obtenues en *ab initio* ont été corrélées aux contraintes atomiques calculées en potentiel empirique. Ceci confirme la très bonne représentativité structurale obtenue par ces potentiels empirique pour la silice sans défaut. Nous renvoyons à la thèse pour une justification théorique de cette corrélation entre contrainte locale et énergie de formation.

### 4. Migration et diffusion

Le calcul des distributions des énergies de migration n'a pu être qu'abordé pendant cette thèse. On a tout de même calculé quelques énergies de migrations. Il en ressort que les énergies de migration des défauts semblent légèrement plus élevées que dans le cas du quartz, à l'inverse de ce qui était obtenu pour les énergies de formation. Les valeurs obtenues ont cependant permis de déterminer le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans la silice. La valeur expérimentale disponible pour l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène est de

## I. Défauts ponctuels

4.7eV [Mikkelsen 1984]. Les valeurs calculées sont cohérentes avec cette valeur si l'on considère que les défauts majoritaires sont les lacunes et interstitiels neutres. Le défaut responsable de la diffusion est alors l'interstitiel avec une énergie de migration de l'ordre de 1.2eV, pour une demi énergie de formation de la paire de Frenkel d'oxygène de 3.45eV, ce qui donne 4.65eV en très bon accord avec l'expérience.

## V. Interactions lacunes-atomes d'oxygène dans l'argent [P13]

Cette étude nous a été suggérée par un expérimentateur du SRMP (Pierre Reigner). Il a été découvert au laboratoire qu'un film d'argent déposé sur un substrat de nickel démouille lorsqu'il est recuit sous atmosphère d'oxygène [de Monestrol 2001] (voir figure 4). Le démouillage se traduit par l'apparition de trous à l'interface argent-nickel qui peuvent déboucher à la surface de l'argent. Il y a de plus formation d'une couche d'oxyde de nickel sous le film d'argent. Au contraire, ce démouillage ne s'observe pas sous une atmosphère sans oxygène. Il s'agit donc d'un démouillage réactif en phase solide.

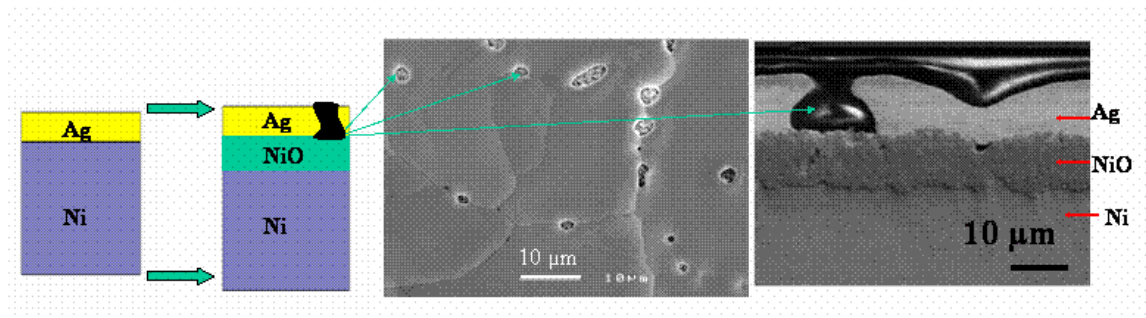


Figure 4 : A gauche : schéma du démouillage réactif observé lors de l'oxydation d'un substrat de nickel à travers un film d'argent. A droite : vues en microscopie optique des trous consécutifs au démouillage.

L'explication proposée par les expérimentateurs de ce démouillage est le transport de lacunes par les atomes d'oxygène dissous dans l'argent lors de leur diffusion à travers le film. Il existe en effet des indications expérimentales d'une forte liaison entre atome d'oxygène et lacunes dans l'argent. Notre étude visait à vérifier ce dernier point. Nos calculs ont confirmé l'existence d'une énergie de liaison importante entre atome d'oxygène dissous et mono- et bi-lacunes ce qui est cohérent avec le mécanisme lacunaire d'apparition des cavités à l'interface Ag-NiO.

### 1. Détails techniques

Les calculs ont été effectués en LDA et en GGA ce qui permet une comparaison systématique entre les deux fonctionnelles de toutes les grandeurs calculées. Les configurations atomiques ont été relaxées en LDA. Une fois la convergence atteinte, on recalcule l'énergie des positions atomiques obtenues avec la fonctionnelle GGA. L'expérience montre en effet que (pour ces calculs au moins) les forces calculées en GGA pour les positions d'équilibre de la LDA sont quasi-nulles. Il est donc inutile de relaxer de nouveau les positions en GGA.

## I. Défauts ponctuels

Nous avons considéré l'insertion d'oxygène dans l'argent en position interstitielle en site octa- ou tétraédrique ainsi que dans une lacune (voir figure 8).

### 2. Résultats

#### *a/Lacunes et bilacune dans l'argent*

En préliminaire aux calculs d'insertion d'oxygène, nous avons calculé les énergies de formation de la lacune et de la bilacune dans l'argent, ainsi que leur énergie de liaison  $\mathcal{E}_{V-V/2V}^B$  définie par :

$$\mathcal{E}_{V-V/2V}^B = E_{V-V}^{30Ag} + E^{32Ag} - 2E_V^{31Ag} = \mathcal{E}_{V-V}^F - 2\mathcal{E}_V^F \quad (47)$$

Le résultat principal est la très faible liaison lacune-lacune dans l'argent. La valeur expérimentale de l'énergie de formation de la lacune dans l'argent étant 1.10eV, on voit que l'énergie LDA est très proche de la valeur expérimentale alors que la valeur GGA est plus faible.

	$\mathcal{E}_V^F$	$\mathcal{E}_{V-V}^F$	$\mathcal{E}_{V-V/2V}^B$
LDA	1.09	2.18	-0.01
GGA	0.82	1.59	0.05

Tableau 7: Energie de formation des mono- et bi-lacunes dans l'argent ; Energie de liaison lacune-lacune (en eV)

#### *b/Mise en solution de l'oxygène*

Les énergies de mise en solution d'un atome d'oxygène en positions interstitielle et substitutionnelle sont indiquées dans le tableau 8. Le site d'insertion préférentiel est clairement le site interstitiel octaédrique. Ce résultat est en accord avec la règle empirique de Hägg [Hägg 1929], basée sur les rapports de rayons atomiques, qui prédit que l'oxygène dissous dans l'argent est en position interstitielle. La valeur expérimentale de cette énergie est 0.5eV [Park 1990]. Nos énergies calculées (0.34eV en LDA et 0.65eV en GGA) sont globalement en accord avec cette valeur.

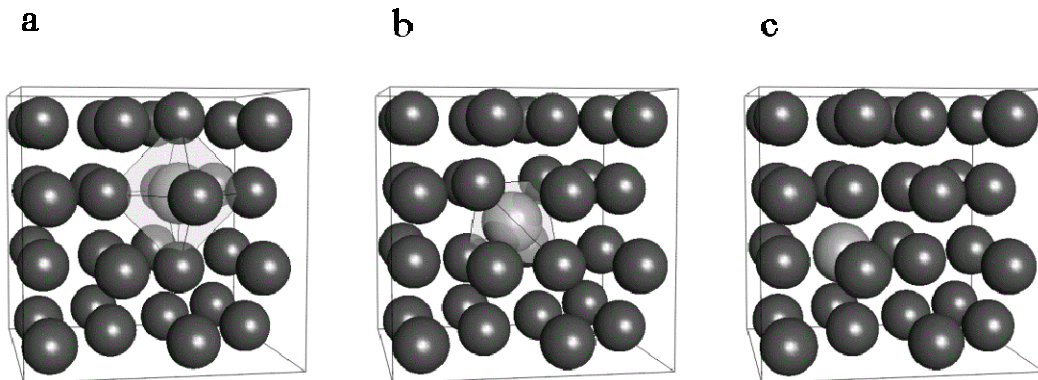


Figure 5 : sites d'insertion de l'oxygène dans l'argent : (a) interstitiel octaédrique, (b) interstitiel tétraédrique, (c) dans une lacune, i.e. en substitution

## I. Défauts ponctuels

	$\mathcal{E}_{O_{oct}}^{sol}$	$\mathcal{E}_{O_{tet}}^{sol}$	$\mathcal{E}_{O_{sub}}^{sol}$
LDA	0.34	0.74	0.62
GGA	0.65	0.93	1.09

Tableau 8: énergies de mise en solution de l'oxygène dans l'argent (en eV). La molécule de dioxygène a été utilisée comme état de référence.

### c/Interaction oxygène-lacune

Nous obtenons une forte interaction atome d'oxygène et mono-lacune. La configuration de paire la plus stable est simplement la substitution d'un atome d'argent par un atome d'oxygène qui peut être vue comme le remplissage d'un site lacunaire par un atome d'oxygène. Rappelons que ceci n'est pas en contradiction avec le fait que le site octaédrique a la plus basse énergie de mise en solution. En effet l'énergie de mise en solution en site substitutionnel inclut le coût énergétique de création d'une lacune qui est plus élevé que le gain obtenu par l'association oxygène-lacune.

Quantitativement nos énergies de liaisons calculées sont assez raisonnables. Expérimentalement, il existe deux estimations de l'énergies de liaison oxygène-lacune:  $-0.35$  eV [Quéré 1963] et  $-0.45$  V[Mathieu 1983]. La valeur calculée en GGA ( $-0.39$  eV) est à mi-chemin entre ces deux valeurs alors que la valeur LDA ( $-0.81$  eV) s'en écarte franchement.

Pour tenter d'estimer la possibilité qu'un atome d'argent entraîne dans sa diffusion à travers un film d'argent des lacunes, nous avons également considéré l'interaction atome d'oxygène-bilacune. en nous restreignant à deux configurations (figure 6) : oxygène substitutionnel à coté d'une lacune ( $V-O_{sub}$ ) et la configuration  $V-O-V$  où l'atome d'oxygène est à mi-chemin entre deux lacunes premières voisines. Les énergies de liaison de ces agrégats peuvent être définies soit par rapport aux trois défauts isolés, soit par rapport à un atome d'oxygène substitutionnel et une lacune, soit par rapport à un interstitiel d'oxygène et une bilacune. En utilisant la première définition on obtient les résultats du tableau 9. Les autres valeurs s'en déduisent facilement. C'est la configuration  $V-O-V$  qui a l'énergie la plus basse. On voit que l'association supplémentaire d'une lacune pour former un agrégat atome d'oxygène-bilacune conduit à un gain de  $0.3$  eV pour les deux fonctionnelles alors que l'énergie de liaison de la bilacune d'argent est négligeable. La présence d'atome d'oxygène dissous favorise donc grandement la formation de bilacunes.

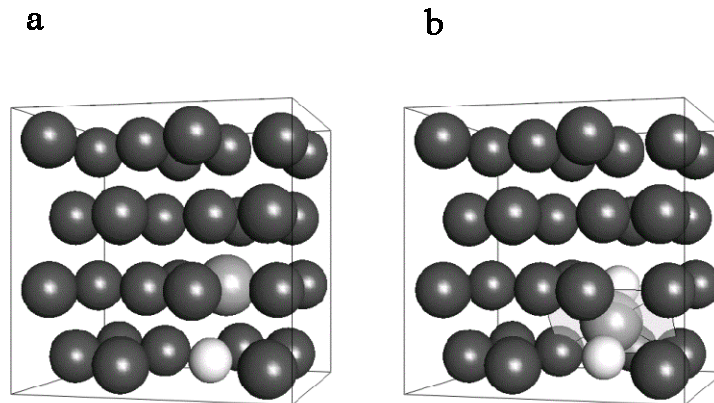


Figure 6: Structures considérées pour l'association O-bilacune : (a)  $V-O_{sub}$ , (b)  $V-O-V$ .

## I. Défauts ponctuels

	Oxygène mono-lacune		Oxygène bilacune	
	$\mathcal{E}_{O_{sub}}^B$	$\mathcal{E}_{V-O_{oct}}^B$	$\mathcal{E}_{V-O-V/O_{oct}+2V}^B$	$\mathcal{E}_{V-O_{sub}/O_{oct}+2V}^B$
LDA	-0.81	-0.10	-1.15	-0.86
GGA	-0.39	-0.11	-0.69	-0.10

Tableau 9 : énergies de liaison atome d'oxygène dissous-lacune dans l'argent (en eV).

### 3. Discussion

Si l'on compare les résultats obtenus en LDA et en GGA, on voit que ceux-ci sont qualitativement identiques:

- l'oxygène est inséré en position interstitielle octaédrique dans l'argent;
- son interaction avec une lacune préexistante conduit à un oxygène substitutionnel;
- l'association avec une lacune supplémentaire est favorable et l'atome d'oxygène se situe à mi-chemin entre les deux lacunes premières voisines.

Cependant, quantitativement, les résultats sont très différents. Les valeurs GGA comparées aux valeurs LDA sont :

- 25% plus petite pour l'énergie de formation de lacune dans l'argent;
- 50% plus grande pour l'énergie de mise en solution de l'oxygène dans l'argent;
- 50% plus petite pour l'énergie de liaison oxygène-lacune.

Ainsi des prédictions quantitatives de concentrations de lacunes, de quantité d'oxygène dissous, diffèreraient de plusieurs ordres de grandeur selon les valeurs utilisées. Malheureusement les valeurs proches de l'expérience ne sont pas toujours les mêmes (voir ci-dessus). Cette étude confirme ainsi qu'il n'y a pas de règles systématiques simples pour savoir quelle fonctionnelle donne les meilleurs résultats pour les études de défauts.

Enfin si l'on revient au problème expérimental, nos calculs montrent une forte attraction entre atome d'oxygène dissous dans l'argent et les mono ou bi-lacunes. Il est donc possible que la diffusion d'oxygène à travers le film d'argent entraîne des lacunes et conduisent à l'accumulation de celles-ci à l'interface.

## VI. Conclusion

J'ai présenté dans cette partie les méthodes utilisées pour étudier les défauts ponctuels en calculs de structure électronique *ab initio* et les principaux résultats obtenus.

On a vu que l'obtention des énergies de formation à partir des énergies calculées pour les boîtes contenant des défauts n'est pas directe. Ceci reflète la complication créée, dans les oxydes, par l'indétermination des potentiels chimiques de ses constituants. Pour un oxyde, on peut dire qu'une énergie de défaut indiquée sans préciser les potentiels chimiques correspondants n'a pas de sens. Cette même difficulté se retrouve, de façon beaucoup plus aigue, dans les expériences visant à mesurer ces quantités, voir par exemple [Mikkelsen 1984; Tetot 1985].

On obtient dans le cadre théorique de la fonctionnelle de la densité des informations correctes aux niveaux qualitatifs et quantitatifs. La précision attendue des calculs de défauts n'est cependant pas infinie. Les sources d'imprécision sont nombreuses : convergence

## I. Défauts ponctuels

mathématique et informatique, taille des super-cellules, échantillonnage de la zone de Brillouin, qualité des pseudopotentiels, validité des approximations LDA ou GGA. A mon avis, on peut tout de même raisonnablement estimer la précision à quelques dixièmes d'électron-volt. Ces calculs sont donc beaucoup plus précis que les calculs en potentiels empiriques.

Nos résultats nous ont permis de montrer:

- les limites de validité du modèle de défauts ponctuels dans l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique et l'importance des agrégats d'interstitiels d'oxygène dans ce matériau;
- la cohérence des énergies de mise en solution dans  $\text{UO}_2$  de cinq produits de fission avec ce qui est connu de leur comportement dans le combustible ;
- l'existence, dans l'argent métallique, de fortes interactions entre oxygène dissous et lacunes;
- le rôle de l'interstitiel neutre dans la diffusion de l'oxygène dans la silice amorphe.

## I. Défauts ponctuels

## PARTIE 2. AMORPHISATION SOUS IRRADIATION

### I. Introduction

#### 1. Dégâts d'irradiations dans les oxydes

##### *a/Contexte*

On s'intéresse dans cette partie aux dégâts d'irradiation dans les oxydes. On s'intéresse en particulier à la possible amorphisation des matrices cristallines de stockage des déchets radioactifs du fait des désintégrations  $\alpha$  des actinides qui sont la principale source d'irradiation à long terme dans ces matériaux. Nous nous sommes concentrés sur les pertes balistiques des noyaux de recul qui provoquent la majorité des déplacements atomiques. La description en dynamique moléculaire que l'on obtient est globalement caractéristique des pertes balistiques dans ces matériaux quel que soit le type d'irradiation. Notons qu'en se concentrant sur les pertes élastiques, on fait l'impasse sur les effets des pertes électroniques dans les désintégrations  $\alpha$  et de façon générale dans toutes les irradiations bien que celles-ci puissent être importantes dans les isolants.

##### *b/Amorphisation*

L'amorphisation sous irradiation consiste en la perte progressive de l'ordre cristallin jusqu'à obtenir un état amorphe dit métamict. Elle s'observe, soit sous irradiation externe, soit du fait des désintégrations radioactives des nucléides présents dans l'oxyde. C'est ce mécanisme interne qui a été observé à l'origine dans des zircons naturels [Fassler 1942].

La métamictisation entraîne des modifications importantes des propriétés macroscopiques du matériau [Ewing 1995]. Elle cause un gonflement important associé à une diminution notable de la dureté (à peu près -50%) et du coefficient d'incompressibilité (bulk modulus) (-60% dans le zircon). La vitesse de dissolution augmente fortement. Ainsi dans le zircon celle-ci est multipliée par soixante en passant de l'oxyde cristallin ( $2.9 \cdot 10^{-8}$  g/j) à l'amorphe ( $1.8 \cdot 10^{-6}$  g/j). On voit que dans un contexte de stockage de déchets radioactifs, l'amorphisation est très dommageable puisque les relâchements de nucléides peuvent être beaucoup plus importants dans l'état amorphe que dans le cristal.

Si l'observation expérimentale de l'amorphisation est assez aisée (par exemple par diffraction), il n'est pas facile de déterminer, à partir des expériences, le mécanisme d'amorphisation. De nombreux schémas ont été envisagés. Parmi ceux-ci les deux cas extrêmes sont:

- le mécanisme d'impact direct qui considère que chaque projectile crée une trace amorphe indépendante et que celles-ci se recouvrent peu à peu;
- le mécanisme d'accumulation de défauts ponctuels qui considère que chaque ion ne crée que des défauts ponctuels et que l'amorphisation se produit de façon homogène lorsque la concentration de défauts atteint un certain seuil.

Les expériences suggèrent que l'on est souvent dans des cas intermédiaires. Il existe différents modèles macroscopiques de l'amorphisation des oxydes [Weber 2000] basés sur des hypothèses différentes à propos des mécanismes élémentaires différents. A part le modèle d'accumulation de défauts ponctuels, tous ces modèles considèrent comme quantité de base la



## II. Amorphisation sous irradiation

fraction amorphe ( $f_a$ ) qui représente la proportion de matériau amorphisé. En supposant les mécanismes élémentaires d'amorphisation on peut écrire des équations macroscopiques d'évolution de  $f_a$  avec la dose, et, éventuellement, avec la température et le débit de dose. On peut citer (outre l'impact direct):

- le modèle de recouvrement de cascade où l'on fait l'hypothèse qu'une zone est amorphisée lorsqu'elle a subi, deux ou plusieurs cascades ;
- le modèle mixte impact direct et recouvrement de cascade ;
- le modèle mixte impact direct et stimulation aux interfaces qui considère en plus d'une part d'impact direct une part de "stimulation" de l'amorphisation aux interfaces cristal-amorphe.

Les modèles cinétiques peuvent considérer en plus la recristallisation de volume, le mouvement des interfaces, l'élimination des défauts, etc.

Les expressions obtenues pour la fraction amorphe en fonction des paramètres d'irradiation sont parfois très simples. Par exemple dans le cas d'un impact direct sans aucun effet de flux ou de température on a

$$f_a = 1 - \exp(-\sigma_a D) \quad (48)$$

où  $D$  est la dose et  $\sigma_a$  la section efficace d'amorphisation. Cependant, le plus souvent on obtient des formules assez complexes qui mettent en jeu de nombreux paramètres difficiles à estimer.

A l'opposé de ces modèles phénoménologiques et macroscopiques on trouve pour expliquer les tendances à l'amorphisation des matériaux des considérations structurales. Ainsi les modèles topologiques de Hobbs [Hobbs 1996] basés sur la connectivité des structures et les idées de Matzke selon laquelle les oxydes de structure simple ne s'amorphisent pas [Matzke 1966]. Il existe de même des raisonnements en terme de nature des liaisons chimiques. Les oxydes à liaisons covalentes ont tendance à être plus facilement amorphisable que ceux à liaison ionique [Naguib 1975]. Toutes ces idées sont utiles et donnent en général des indications raisonnables sur les tendances des matériaux à s'amorphiser ou non, mais elles ne tiennent bien sûr pas compte des irradiations elles-mêmes.

Les calculs en dynamique moléculaire permettent d'apporter des informations supplémentaires au delà des modèles macroscopique, structuraux ou chimiques. On peut en particulier reproduire des cascades de déplacements de faible énergie en tenant naturellement compte de la structure des oxydes considérés et de leur énergétique à l'échelle atomique.

### 2. Modélisation par dynamique moléculaire en potentiels empiriques

Nous avons utilisé des simulations en dynamique moléculaire avec des potentiels empiriques pour étudier les dégâts d'irradiation dans les oxydes. Nous rappelons quelques points à propos de cette méthode et du code que nous utilisé.

#### *a/Types de potentiels empiriques*

Il existe de nombreux types de potentiels empiriques. Chacun est adapté à un type particulier de liaisons interatomiques. Les potentiels que nous utilisons sont des potentiels de paires de type Born-Mayer-Huggins (voir par ex. [van Beest 1990]) qui partent d'une description ionique des liaisons dans les oxydes.

La formule générale de ces potentiels est

## II. Amorphisation sous irradiation

$$U_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp \left( \frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}} \right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \quad (49)$$

où le potentiel d'interaction  $U$  entre deux atomes ( $i$  et  $j$ ) dépend de leur distance ( $r_{ij}$ ) et de leur charge ionique  $q_i$  et  $q_j$ .

Les deux premiers termes sont traditionnellement introduits comme représentants la répulsion de Pauli pour le premier et l'attraction de van der Waals pour le second. Dans la pratique on ne cherche pas à reproduire spécifiquement ces interactions et les paramètres  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  et  $C_{ij}$  doivent être ajustés pour chaque type de paires atomiques  $i$ - $j$ . Le dernier terme est le potentiel de Coulomb. Il met en jeu les charges ( $q_i$ ). Celles-ci peuvent être prises égales aux valeurs formelles (ex: -2 pour les atomes d'oxygène) ou être également ajustées. Nous avons effectué certains ajustements de paramètre "à la main" (zircon). D'autres potentiels ont été obtenus à l'aide du code GULP [Gale 1997] (zirconolite, zirconate de lanthane), en collaboration avec Alain Chartier (DPC, Saclay). Pour ces ajustements, on fait varier les paramètres de façon à obtenir le meilleur accord possible sur un certain nombre de caractéristiques connues expérimentalement. Il convient de prendre en compte, outre les caractéristiques de structures, des caractéristiques physiques (compressibilité, capacité calorifique, énergie de formation de défauts, dilatation thermique, etc.). On se heurte souvent pour les oxydes complexes que nous avons considérés à un manque d'information expérimentale.

L'ajustement d'un potentiel, même de forme aussi simple que ceux que nous utilisons s'avère long et délicat, car il comporte en fait de nombreux paramètres (3 par type de liaison plus une charge par type d'atome). L'expérience montre qu'un potentiel peut apparaître tout à fait correct du point de vue structural et être très mauvais lorsqu'on l'utilise loin du domaine dans lequel il a été ajusté. Nous avons ainsi eu affaire à des potentiels conçus pour le titanate de lanthane et de gadolinium qui reproduisait correctement les structures mais qui se sont avérés totalement inappropriés aux études de cascades, les amorphes étant prédits plus stables que les cristaux.

Nos potentiels de paires permettent de faire des calculs sur d'assez grands systèmes et de considérer de nombreuses configurations atomiques. En dynamique moléculaire on peut ainsi reproduire en quelques jours la dynamique d'un système de quelques dizaines de milliers d'atomes pendant quelques centaines de picosecondes (avec un pas en temps standard de  $10^{-15}$  secondes) sur un ordinateur mono-processeur (PC de bureau).

Il existe d'autres potentiels empiriques de description des oxydes. Ainsi les potentiels en Shell-model où une partie de la charge ionique est reliée au noyau par un ressort. Ces potentiels donnent de bons résultats pour les calculs de structure mais nous les avons écartés car ils ne peuvent pas être utilisés dans les calculs de cascades de déplacements où les vitesses atomiques peuvent être très élevées. Il existe également des potentiels à charge variable sur chaque atome en fonction de leur environnement. Ces potentiels sont prometteurs mais restent d'utilisation assez restreinte.

### *b/Développement du code NDM*

Les calculs de dynamique moléculaire en potentiels empiriques ne nécessitent pas de gros codes de calcul. Les algorithmes de base de la dynamique (algorithme de Verlet) sont extrêmement simples à programmer et la complexité des codes réside dans les sections de calcul des forces ainsi que dans l'analyse des résultats. De ce fait on trouve encore (au SRMP comme ailleurs) de nombreux codes personnels qui ne sont utilisables que par leur auteur.

## II. Amorphisation sous irradiation

Pour nos calculs nous sommes partis de l'un de ces codes, celui utilisé par Jean-Marc Delaye dans ses calculs de cascades dans les verres. Ce code provenait lui même de codes écrits par Yves Limoge et Nguyen Van Doan (de SRMP)

J'ai essayé de rationaliser et de réécrire ce code de façon à en simplifier la lecture et l'utilisation. De façon assez malencontreuse, ce code fut pompeusement baptisé NDM pour Nouvelle Dynamique Moléculaire. Ce nom ne convient pas du tout puisqu'il ne contient rien de nouveau ni rien qui ne puisse être trouvé quelque part sur internet. Néanmoins j'ai choisi de mentionner l'existence de ce code car son écriture et sa maintenance constituent ma principale activité de développement de code de simulation. Les objectifs de ce développement sont de proposer un outil rapidement utilisable par tout débutant pour peu qu'il soit en contact avec une personne qui le connaisse déjà et de partager les développements de façon à ce que chaque utilisateur ne reprogramme pas chaque ingrédient dans son code personnel.

Bien qu'il n'ait pas obtenu au sein de SRMP le succès triomphal que j'escomptais (sauf pour les personnes travaillant directement avec moi), son usage s'est répandu dans d'autres services du CEA qui font des calculs sur les oxydes (à Saclay et Marcoule). Je suis également assez content de ce que le développement de NDM repose désormais également beaucoup sur Laurent van Brutzel et Jean-Marc Delaye de Marcoule.

Techniquement NDM est un code de dynamique moléculaire en potentiels empiriques assez ordinaire. Il est cependant équipé de nombreux potentiels (potentiels de paires type BMH ou BKS, potentiels à trois corps, potentiels multicorps type EAM et Tersoff). Il peut fonctionner dans les ensembles NVE, NVT et NPT. Pour ce qui concerne les potentiels BMH la présence d'un terme coulombien à longue portée nécessite un traitement en sommation d'Ewald. Le code inclut soit la formulation classique de la sommation d'Ewald, soit la méthode de la Particle Mesh Ewald qui permet au prix d'une approximation contrôlable de diminuer beaucoup le temps de calcul (développement de Jean-Marc Delaye). NDM est de plus pourvu de développements spécifiques aux études des cascade, de fractures ou de dislocations. Il a été récemment parallélisé en domaine par Laurent van Brutzel.

### *c/Comparaisons entre potentiel empirique et calculs en ondes planes*

Nous avons dans l'introduction de ce mémoire placé sur le même plan les potentiels empiriques et les calculs de structure électronique. Leurs performances respectives n'ont pourtant rien à voir. Le cas du zircon auquel nous avons consacré deux études de comparaison de méthodes permet d'illustrer les différences de résultats.

#### ◆ Structure du zircon [P7]

On compare dans le tableau 10 les caractéristiques prédites par les codes NDM et PWSCF pour le zircon à leur valeurs expérimentales. On voit que le code d'ondes planes prédit des valeurs beaucoup plus correctes que le code NDM.

Le zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) existe sous deux structures avec une transition en pression vers 10GPa. Le code NDM prédit un ordre des phases inversé entre les deux structures la phase haute pression ayant un minimum d'énergie plus bas que la phase basse pression. Au contraire les calculs en ondes planes donnent une pression de transition de phase en assez bon accord avec l'expérience.

## II. Amorphisation sous irradiation

	NDM	PWSCF	exp
distance Si-O (Å)	1.59	1.63	1.62
distances Zr-O (Å)	2.16-2.36	2.11-2.26	2.13-2.27
angles O-Si-O (degrés)	101-113	96-117	97-116
volume d'équilibre (Å <sup>3</sup> )	127	129	130
coefficient d'incompressibilité (GPa)	167	245	225
pression de transition de phase (GPa)	<0	5	10

Tableau 10: Caractéristiques de volume du zircon. Comparaison entre les valeurs calculées en potentiels empiriques (NDM), structure électronique en ondes planes (PWSCF) et valeurs expérimentales.

### ♦ Défauts ponctuels dans le zircon [P8]

Le calcul des énergies de formation des défauts ponctuels dans le zircon a fait l'objet du stage de 2ème année d'école d'ingénieur (FIUPSO) de Bertrand Reyss (printemps 1998). Nous avons considéré les paires lacune-interstitiel (paires de Frenkel) des différents constituants ainsi que les défauts de Schottky (6 lacunes disjointes) et d'anti-Schottky (6 interstitiels). On renvoie à II.2.b pour les définitions exactes de ces défauts et de leurs énergies.

Le tableau 11 compare les valeurs obtenues avec les codes NDM et PWSCF. Il n'existe pas de valeurs expérimentales. On voit que les valeurs calculées en potentiel empiriques s'écartent franchement des valeurs *ab initio*. Les structures de défauts prédites par les deux méthodes ne sont pas identiques. Ainsi les calculs en ondes planes montrent que l'interstitiel d'oxygène prend la forme d'une haltère, deux atomes formant une molécule O<sub>2</sub> occupant un site atomique d'oxygène. Une telle structure est impossible à reproduire avec les potentiels empiriques pour lesquels les atomes d'oxygène ayant des charges égales se repoussent.

$E_f$ (eV)	O <sub>PF</sub>	Si <sub>PF</sub>	Zr <sub>PF</sub>	Schottky	AS
NDM	14.1	33.3	36.3	61.7	64.6
PWSCF	7.3	22.9	24.0	34.1	41.8
rapport NDM/PWSCF	1.93	1.45	1.51	1.79	1.53

Tableau 11: Energies de formation des défauts intrinsèques du zircon.

Les résultats que nous venons de présenter sont représentatifs de ce que l'on peut espérer obtenir avec des potentiels empiriques. Si la structure et les propriétés du cristal parfait peuvent être assez bien reproduites, la présence de défauts met souvent en jeu des liaisons de type différent de ce qui existe dans le cristal, par exemple des liaisons homopolaires. Nos potentiels empiriques ne sont pas équipés pour traiter ces liaisons ce qui explique que leur précision s'effondre pour les défauts. A l'opposé les calculs en ondes planes permettent de faire des prédictions précises sur les énergies et les structures des défauts (voir II).

## II. Modélisations des cascades de déplacements

Dans tout cette partie nous parlerons d'irradiation pour désigner indifféremment les irradiations aux ions ou les effets des noyaux de recul des désintégrations  $\alpha$ . Pour un type

## II. Amorphisation sous irradiation

d'irradiation donnée, le nombre d'évènements élémentaires subis par le matériau s'exprime facilement en terme de nombre d'ions incidents par  $\text{cm}^2$  ou de nombre de désintégration par gramme. Mais pour pouvoir comparer entre eux, les matériaux d'une part et les irradiations d'autre part, il est nécessaire d'introduire une mesure conventionnelle de la quantité de dégâts d'irradiation subis. Cette quantification est beaucoup plus difficile. La mesure usuelle des dégâts d'irradiation est basée sur le modèle simple de Norgett-Robinson-Torrens (NRT) [Norgett 1975] qui estime le nombre d'atomes déplacés de leur site ( $N_d$ ) par une irradiation donnée. Cette estimation est basée sur la portion  $\hat{E}$  de l'énergie dissipée par les chocs balistiques et sur l'énergie de seuil de déplacement du matériau. Cette énergie  $E_d$  se définit comme l'énergie cinétique minimale nécessaire à arracher un atome de son site. La formule NRT est :

$$N_d = \frac{0.4\hat{E}}{E_d} \quad (50)$$

A partir de cette estimation du nombre de déplacements par évènement et du nombre d'évènements, on déduit un nombre de déplacements par atome (dpa) qui sert de mesure à la quantité d'irradiation subie. Les résultats expérimentaux sont très souvent exprimés en dpa pour la dose et dpa/sec. pour le flux. Il arrive même parfois que l'on oublie de préciser le type exact d'irradiation.

### 1. Les modélisations par collisions binaires

Bien que nous n'ayons pas utilisé ces modélisations, il convient de les présenter rapidement car elles sont très utilisées par les expérimentateurs et les résultats expérimentaux sont souvent exprimés à la lumière de ces modélisations. Dans l'approximation des collisions binaires [Ziegler 1985], les particules, initialement au repos, sont supposées avoir un mouvement rectiligne et uniforme entre deux collisions binaires. Les particules en mouvements n'interagissent pas entre elles et n'entrent en collision qu'avec des particules au repos. Les simulations BCA (Binary Collision Approximation) ne considèrent que les énergies cinétiques des particules. Le paramètre essentiel de ces méthodes est l'énergie de seuil de déplacement qui est l'énergie cinétique minimale pour extraire un atome de son site et le mettre en mouvement. Pour chaque collision une fraction de l'énergie de la particule incidente est transmise à la particule cible et celle-ci est mise en mouvement si cette énergie est supérieure à son énergie de seuil de déplacement. A l'inverse la particule incidente s'arrête si son énergie est inférieure à un seuil prédéfini. La simulation démarre avec une particule en mouvement et s'arrête quand plus aucune particule ne bouge.

Ces simulations ont l'avantage d'être extrêmement rapides (quelques secondes) et d'être quantitativement précises sur certaines grandeurs comme la profondeur de pénétration d'une particule incidente et la taille de la zone endommagée. De fait elles sont très utilisées.

Le code dominant est SRIM [Ziegler 2003]. Il ne contient pas d'information structurale au delà de la composition et de la densité du matériau. Les cibles successives sont obtenues par tirage aléatoire. On obtient ainsi une information très limitée sur l'état du matériau en fin de cascade. On obtient cependant un nombre d'atomes déplacés par la cascade qui est souvent utilisé à la place de la formule NRT pour calculer les dpa.

### 2. Les énergies de seuil de déplacements

## II. Amorphisation sous irradiation

### *a/Calcul par dynamique moléculaire*

Pour tous les matériaux pour lesquels nous avons simulé des cascades, nous avons d'abord calculé les énergies de seuils de déplacement. Ces calculs préliminaires sont utiles à plusieurs titres. D'abord, on a vu que les énergies de seuil de déplacement sont l'ingrédient de base des modélisations BCA et de la formule NRT. Leur calcul est très précieux car il n'est pas très facile de les mesurer expérimentalement, surtout pour les oxydes complexes. De plus, les calculs d'énergie de seuil donnent une première image des dégâts d'irradiation dans le matériau étudié et annoncent d'une certaine façon les résultats des cascades. Par exemple, il peut apparaître des séquences de remplacements le long des rangées denses qui se retrouvent dans les cascades (c'est ce que nous avons observé dans la zirconolite [P15]).

En dynamique moléculaire, il est conceptuellement très simple de calculer les énergies de seuil. Il suffit, pour chaque type d'ion, de donner une série d'impulsions d'énergie cinétique variable et de suivre les mouvements atomiques ultérieurs. Les calculs ne sont donc rien d'autre que des calculs de cascade à faible énergie. Dans chaque direction, pour les énergies plus faibles que l'énergie de seuil, après quelques mouvements atomiques l'atome accéléré regagne son site et le cristal ne subit aucune perturbation. Dans cette situation l'atome n'a pas quitté son volume de recombinaison spontanée. Au delà de l'énergie seuil, l'atome frappé ne retourne pas à son site et il subsiste une (parfois plusieurs) paire de Frenkel à la fin de la simulation. Techniquement le temps de simulation doit être suffisamment long pour permettre aux recombinaisons spontanées de se produire mais aussi court que possible pour économiser le temps de calcul et aussi interdire les recombinaisons thermiquement activées. Nous avons utilisé le plus souvent des temps simulés de 0.3ps.

Il se pose pour ces calculs une difficulté au niveau des potentiels interatomiques que l'on retrouve dans les calculs de cascade. Les potentiels usuels (voir II.1) sont ajustés sur des états et des distances interatomiques d'équilibre ou près de l'équilibre, c'est à dire des propriétés de basse énergie. Au contraire, les cascades mettent en jeu des énergies très élevées et des distances interatomiques très courtes. Pour ces faibles distances l'interaction interatomique se résume à la répulsion coulombienne entre noyaux, écrantée par les nuages électroniques des deux atomes. Pour exprimer cet écrantage, nous utilisons le potentiel de Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [Ziegler 1985] qui exprime le potentiel d'interaction  $V$  entre atomes distants de  $r_{ij}$  par :

$$V(r_{ij}) = \Phi(x) \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \quad (51)$$

avec

$$x = \frac{r_{ij} \times (Z_i^{0.23} + Z_j^{0.23})}{0.8853a_0} \quad (52)$$

où  $a_0$  est le rayon de Bohr ( $0.529177\text{\AA}$ ) et exprime  $\Phi(x)$  par :

$$\Phi(x) = \sum_{n=1}^4 a_n \exp(-b_n x) \quad (53)$$

Les valeurs des paramètres  $a_i$  et  $b_i$  ont été fixées une fois pour toute par Ziegler et al (voir [Ziegler 1985]). Pour connecter les deux types de potentiels, nous utilisons un raccordement polynomial de degré 5. Malheureusement cette connexion doit être faite dans un domaine délicat des répulsions interatomiques, à peu près entre 10eV et 100eV, soit précisément dans

## II. Amorphisation sous irradiation

le domaine des énergies de seuils de déplacement, ce qui crée une incertitude sur les résultats obtenus.

### *b/Résultats [P10, P15]*

Nous présentons dans le tableau 12 l'ensemble des énergies de seuils de déplacements que nous avons calculées.

zircon	ZrSiO <sub>4</sub>	O:32	Zr:90	Si:98
zirconolite	CaZrTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	O:15	Zr:48	Ti:43
pyrochlores	Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	O:14	Zr:71	Gd:89
	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	O:24	Zr:76	La:69
	Gd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Ti:24	Gd:62

*Tableau 12: Energies de seuil de déplacement calculées en dynamique moléculaire (en eV). Valeurs minimales suivant les différentes directions cristallographiques*

On constate, pour un composé donné, une grande dispersion des valeurs d'énergies de seuil. L'approximation parfois utilisée dans SRIM consistant à prendre une énergie de seuil de déplacement identique pour tous les éléments d'un matériau n'est donc pas valable. On constate de même de grandes différences pour un même élément selon les matériaux. Ainsi l'énergie de seuil du zirconium varie d'un facteur 2 passant de 48eV dans la zirconolite à environ 75eV dans les pyrochlore et 90eV dans le zircon, sans que l'on puisse relier facilement cette variation à un simple changement de coordinence, le nombre de premiers voisins du zirconium étant de respectivement 7, 6 et 8 pour la zirconolite, les pyrochlores et le zircon. Les énergies ne suivent pas non plus l'ordre des masses atomiques à l'intérieur d'un composé. Il semble donc difficile de prévoir ces énergies de seuils. On constate cependant que les valeurs obtenues pour les atomes d'oxygène sont systématiquement plus basses que celles des cations. Ceci se retrouve dans les cascades où il y a proportionnellement plus de déplacements parmi les atomes d'oxygène.

Il n'existe pas de valeurs expérimentales avec lesquelles comparer nos calculs si ce n'est une fourchette pour l'énergie de seuil du zirconium dans le zircon [Devanathan 1998] qui est comprise entre 41eV et 97eV ce qui est cohérent avec notre valeur calculée.

De façon générale, il semble que nos valeurs soient raisonnables quoiqu'un peu plus élevées qu'attendu puisqu'on considère généralement que les énergies de seuils sont comprises entre 20eV et 50eV [Zinkle 1997; Devanathan 1998]. Il est possible que les énergies de seuil soient surestimées d'à peu près le même facteur que l'énergie de formation des défauts ponctuels. On a vu que ce facteur peut atteindre un facteur 2 pour le zircon voir (I.2.c).

### 3. Les modélisations de cascades par dynamique moléculaire

#### *a/Spécificités techniques*

Les modélisations de cascades de déplacements par dynamique moléculaire donne accès à des informations structurales et énergétiques beaucoup plus détaillées que les modélisations par collisions binaires. Alors que celles-ci ne décrivent que la phase balistique, les calculs de dynamique moléculaire permettent de décrire la phase thermique qui se produit dans les quelques picosecondes qui suivent la phase balistique.

## II. Amorphisation sous irradiation

Il existe dans ces calculs quelques spécificités techniques que nous rappelons brièvement. La principale limitation de ces simulations concerne la taille du système étudié et de ce fait l'énergie maximale du projectile. En effet la boîte doit être suffisamment grande pour pouvoir contenir toute la cascade. Il n'y a pas de règle absolue pour déterminer à priori les tailles de boîte, mais il est d'usage de prendre des boîtes telles que la longueur de la trajectoire du projectile soit inférieure au quart du côté de la boîte et que le nombre d'atomes contenus dans celle-ci soit supérieur à 25 fois l'énergie projectile en eV (soit 125000 atomes pour 5keV). Au début de la cascade certains atomes ont des vitesses très élevées. Pour assurer une bonne stabilité algorithmique, il faut alors prendre un pas de discrétisation en temps très petit (0.01fs). Après quelques femto-secondes les vitesses diminuent et on peut augmenter progressivement le pas en temps. Ceci est fait de façon automatique dans NDM en ajustant le pas en temps pour que le déplacement atomique maximal entre deux pas de temps soit inférieur à 0.05Å.

Les simulations sont effectuées à volume constant. Faire des calculs à pression ou température constante n'aurait pas de sens. En effet ces algorithmes sont conçus pour reproduire un état d'équilibre thermodynamique alors qu'une cascade n'est pas du tout un état d'équilibre. Cependant il convient d'absorber l'énergie introduite dans la boîte par l'accélération du projectile. Pour ce faire nous thermalisons simplement les bords de boîte (sur une épaisseur d'environ 3Å). Bien qu'il existe des algorithmes plus subtils pour la gestion des fronts thermiques et de pression (voir par exemple [Moseler 1997; Schäfer 2002], nous ne les avons pas utilisés. Il nous semble en effet que les améliorations sur les résultats potentiellement apportées par ces algorithmes seraient marginales en regard des imprécisions dues aux potentiels empiriques.

### *b/Caractéristiques communes à tous les oxydes*

Les cascades présentent un déroulement identique quel que soit l'oxyde considéré. C'est la structure atomique finale qui différencie les matériaux entre eux. Quelques dixièmes de picosecondes après avoir été accéléré le projectile s'immobilise mais la phase balistique dure encore un ou deux dixièmes de picosecondes. La température calculée pendant cette phase n'a pas de sens thermodynamique. Elle n'indique que la valeur instantanée de la moyenne sur les atomes de leur énergie cinétique. On observe ainsi une augmentation immédiate de la température puis une diminution très rapide jusqu'à la fin de la phase balistique soit au bout 0.2 à 0.5ps. On observe ensuite, du fait de la thermalisation des bords de la boîte, une diminution lente de la température. Nous arrêtons la simulation lorsque celle-ci est redescendue près de sa valeur de départ.

Une façon simple de suivre le déroulement de la cascade est de déterminer à chaque instant le nombre et la position des atomes déplacés de leur site *initial* de plus d'une certaine distance seuil. Pour une distance seuil de 0.8Å, on constate que le nombre d'atomes déplacés augmente rapidement jusqu'à atteindre un maximum après 1ps (soit un peu après la fin de la phase balistique). Le désordre est alors maximal. Ensuite, la majorité de ces atomes regagnent leurs positions de départ en 2 ou 3 ps. Visuellement on constate que la majorité de ces retours ont lieu aux bords de la zone perturbée, dans la périphérie de la trace du projectile. Quel que soit la structure finale de l'oxyde on observe ainsi une phase de reconstruction pendant laquelle de nombreux atomes faiblement déplacés regagnent leurs positions d'origine. Pour des seuils de déplacement plus important (par exemple 2Å) les déplacements sont moins nombreux mais définitifs (voir figure 7).



## II. Amorphisation sous irradiation

Après les 2 ou 3 premières picosecondes, il ne se produit que des réarrangements locaux de la structure atomique. Au bout d'une dizaine de picosecondes, il ne se passe pratiquement plus rien et la structure atomique n'évolue plus.

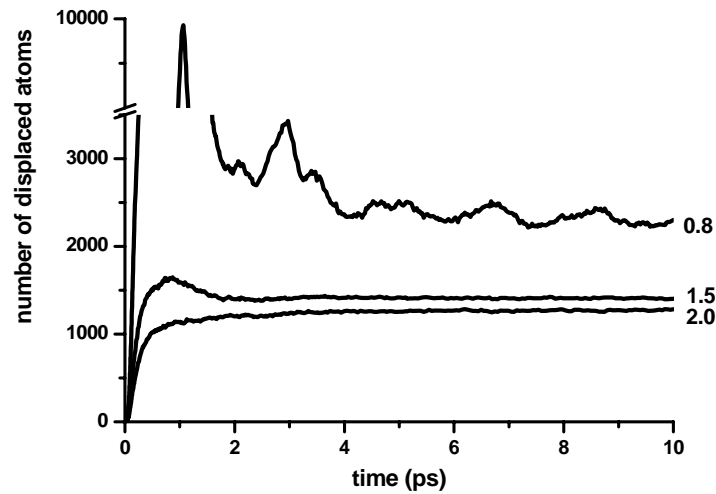


Figure 7: Nombre d'atomes déplacés de leur site initial en fonction du temps de simulation pour plusieurs distances de coupure (cascade de 12keV dans la zirconolite).

On constate que la majorité de l'énergie introduite est évacuée de la boîte par le pompage sur les bords. L'énergie stockée en fin de cascade n'excède pas 5% de l'énergie initiale du projectile et varie assez peu d'un oxyde à l'autre bien que les structures finales soient très différentes.

## III. Résultats des calculs de cascades

L'intérêt des calculs de cascade réside bien sûr dans les différences qui apparaissent entre les matériaux. Celles-ci concernent principalement la structure atomique finale. Nous présentons dans ce chapitre ces structures pour les différents oxydes que nous avons considérés. On verra que suivant la structure atomique finale on est amené à mettre en oeuvre des caractérisations structurales adaptées au cas par cas. Tous les calculs ont été faits en considérant des projectiles uranium préalablement insérés dans la structure cristalline, en substitution d'un atome de valence IV.

### 1. Le zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) [P10, P22]

#### *a/Introduction- comportement sous irradiation*

Du point de vue du stockage des déchets radioactifs, le zircon a été un temps envisagé par les Etats-Unis comme matrice de stockage des actinides. En France, il était plutôt considéré comme un matériau modèle de matrices cristallines plus complexe (zirconolite, etc.). L'amorphisation du zircon du fait des désintégrations  $\alpha$  des actinides qu'il contient est connue depuis longtemps [Ewing 1994]. L'effet macroscopique de cette métamictisation est assez bien documenté [Ewing 2003]. Cependant les mécanismes élémentaires n'en sont pas

## II. Amorphisation sous irradiation

bien compris. L'étude du gonflement sous irradiation laissait penser à une amorphisation par recouvrement multiple de traces de cascades [Weber 1994].

L'étude des cascades dans le zircon s'est déroulée en deux étapes. Le zircon a été le premier oxyde dans lequel j'ai effectué des calculs de cascades. Les résultats ont alors été comparés globalement aux données expérimentales de la littérature. Les résultats de ces calculs ont été repris plus tard par Malek Harfouche au cours de sa thèse au laboratoire des géomatériaux de Marne la vallée [Harfouche 2003]. Il s'est intéressé, en collaboration avec moi, aux résultats de simulation d'une façon originale en considérant les positions atomiques issues des calculs de cascades comme des données à analyser : il a calculé, pour ces positions, des spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ainsi que les forces de liaisons électrostatiques des atomes. Ce faisant il a pu obtenir des comparaisons plus riches et plus précises avec les expériences, d'autant plus qu'il a lui-même effectué de nombreuses expériences d'absorption de rayons X. Les calculs de cascades ont été publiés en 2001 (P10), alors que les analyses de Malek Harfouche viennent de paraître (P22). Les deux ensembles de résultats sont présentés conjointement dans la suite.

### *b/Structure des traces*

On montre figure 8 la structure atomique du zircon après une cascade de 5keV. Il apparaît clairement que la cascade crée une zone amorphe à peu près cylindrique le long de la trajectoire ( $\sim 40\text{\AA}$ ) de l'uranium. Il est impossible d'analyser la structure de cette zone en termes de défauts ponctuels (lacunes ou interstitiels). Pour quantifier et localiser le désordre, nous avons défini deux degrés de désordre pour les cations à partir de l'analyse de leur première sphère de coordinence.

Rappelons que dans le zircon cristallin les atomes de silicium (resp. de zirconium) sont entourés de 4 (resp. 8) atomes d'oxygène. Les atomes qui, après la cascade, ont un nombre de voisins différents sont classés comme atomes dans un environnement désordonné ou "atomes désordonnés". Il apparaît ainsi quelques cations silicium entourés de 5 atomes, alors que de nombreux atomes de zirconium ont après la cascade un nombre de voisins inférieur à 8 la plupart ayant 6 ou 7 voisins. L'existence d'atomes de silicium de coordinence 5 dans la trace de cascade est assez surprenante. En effet, bien qu'il existe quelques minéraux, en particulier à haute pression, où les ions silicium sont entourés de 5 atomes d'oxygène, dans la plupart des silicates les atomes de silicium sont en coordinence 4.

Pour les atomes ayant, après la cascade, le même nombre de voisins que dans le cristal on applique un test de désordre angulaire. On calcule les distributions angulaires oxygène-oxygène dans le cristal parfait à 300K et dans la structure après cascade trempée à 0K puis on les compare à celle du cristal parfait à 0K. On classe comme "atomes distordus" les atomes dont la distribution angulaire après cascade s'écarte plus de la structure angulaire du cristal trempée que le désordre produit par l'agitation thermique à 300K (voir figure 8).

Nous avons par ailleurs constaté l'apparition de liaison Si-Si dans les traces de cascades alors que dans le cristal de zircon parfait les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ne sont pas connectés entre eux. Dans les boîtes après cascade on voit apparaître une polymérisation partielle des tétraèdres de silicium le long des traces des projectiles. Nous interprétons ce phénomène comme l'initiation de la décomposition du zircon sous irradiation en silice et zircon qui est observée lors de bombardement aux ions de zircon à haute température [Meldrum 1998] [Farges 1994].

## II. Amorphisation sous irradiation

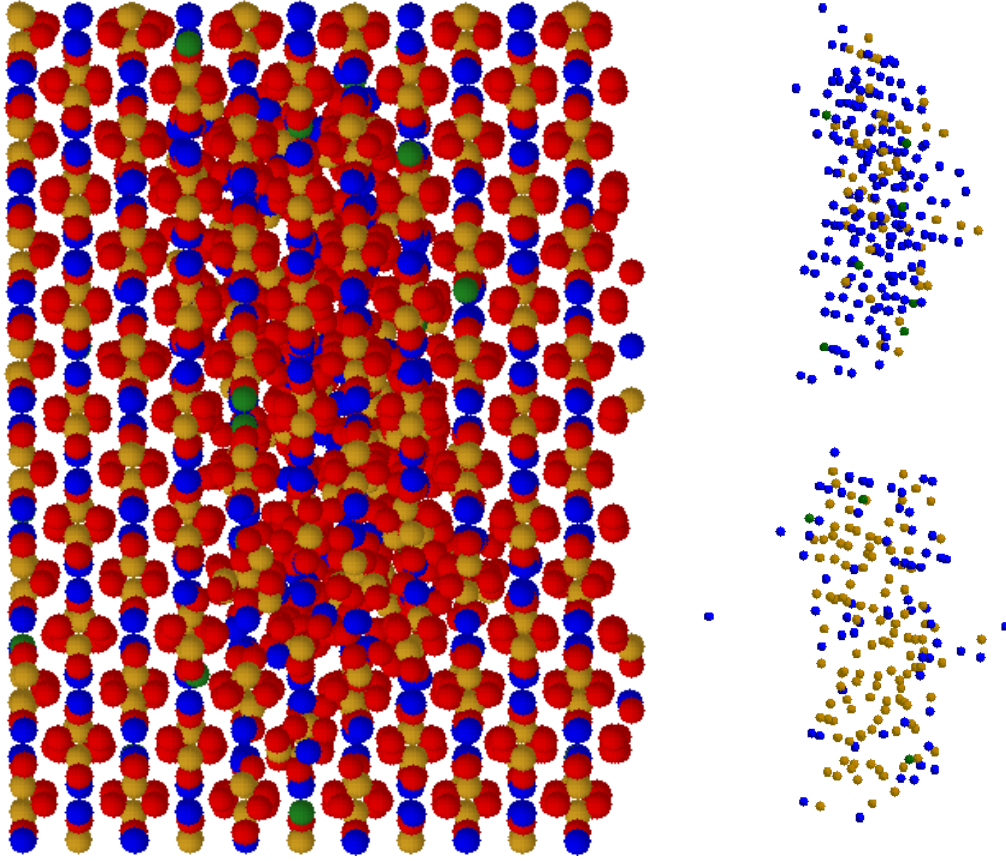


Figure 8 : à gauche structure du zircon (dopé 5% U) après une cascade de 5keV. Les atomes de silicium sont en jaune, zirconium en bleu, oxygène en rouge et uranium en vert. A droite, cations en environnement désordonnés (en haut) et distordus (en bas).

### c/Analyse en forces de liaisons électrostatiques

Au cours de sa thèse Malek Harfouche a analysé les boîtes de simulation après cascade en termes de forces de liaison électrostatique ou Bond Valence (BV) [Pauling 1931; Brown 1985]. Celles-ci se définissent pour un ion à partir de sa première sphère de coordinence. Chaque liaison premier voisin autour d'un ion a une force  $S$  égale à

$$S = \exp\left(\frac{R_0 - R}{0.37}\right) \quad (54)$$

où  $R$  est la distance interatomique et  $R_0$  est une distance tabulée pour chaque liaison. La somme des forces associées aux différentes liaisons d'un ion doit, en principe, être égale à la valence de cet ion

$$\sum_j S_{ij} = |Z_i|. \quad (55)$$

Cette relation est très utilisée en particulier en cristallographie pour valider les structures issues d'expériences de diffraction.

Pour ce qui concerne les BV calculées par Malek, sur nos structures de zircon cristallin, il ressort que nos potentiels empiriques conduisent à des BV assez correctes respectivement 4.07, 4.33 et 2.10 pour les atomes de Zr, Si et O, pour des valeurs attendues de 4, 4 et 2. L'erreur sur les atomes de silicium provient des distances Si-O trop courtes dans nos simulations par rapport à la réalité (1.59Å pour 1.62Å). Pour les zones après cascades, il a pu

## II. Amorphisation sous irradiation

constater que les valeurs de BV s'écartaient de ce qu'elles étaient dans le cristal non irradié. Globalement on peut dire:

-pour le zirconium : les atomes en coordinence plus faible que dans le cristal ont des BV sous-estimées alors que les BV surestimées correspondent à des polyèdres Zr-O<sub>8</sub> avec des distances Zr-O plus courte que dans le cristal.

-pour le silicium : Une BV sur-estimée correspond à un silicium pentacoordonné alors qu'un silicium distordu correspond à une BV sous-estimée.

Les analyses en termes de BV rejoignent donc assez bien les classifications structurales désordonnées et distordues. Elles permettent de plus des classifications quantitatives des niveaux de désordre (voir e/).

### *d/Comparaison avec les expériences d'EXAFS et XANES*

Il existe plusieurs résultats expérimentaux de spectroscopies EXAFS sur le zircon métamicté [Farges 1994; Harfouche 2003]. Ces expériences ont montré que les atomes de silicium restaient en coordination tétraédrique dans le zircon amorphe. L'apparition dans nos calculs d'ions silicium en coordinence 5 est probablement une erreur due à une imprécision du potentiel empirique utilisé (qui ne possède pas de termes à trois corps). Cependant, il est également possible que de tels arrangements apparaissent dans la réalité immédiatement après les cascades mais qu'ils disparaissent ensuite par réarrangement local des structures atomiques.

Au contraire, la diminution de la coordination des ions zirconium est tout à fait cohérente avec ce qui observé en EXAFS sur le zircon métamicté. Les expériences montrent en effet que la coordination moyenne des atomes de zirconium s'établit à 7.0 dans le zircon complètement amorphisé. De même, on retrouve dans nos calculs la diminution de la distance Zr-O observée expérimentalement.

Au delà des distributions radiales de voisins, Malek Harfouche a modélisé, à partir des positions atomiques calculées en DM, les spectres XANES au seuil K du Zr et L<sub>III</sub> de U. Il a d'abord considéré les positions atomiques cristallines. Les spectres obtenus pour le seuil K du zirconium sont très proches des spectres expérimentaux bien que de légères différences apparaissent aux grandes distances (grands R+φ dans les transformées de Fourier des spectres XANES). Pour les spectres de l'uranium l'accord est un peu moins bon. La structure locale autour des atomes d'uranium est cependant assez bien décrite par nos potentiels. Par ailleurs, il a considéré les boîtes après cascade. Dans ces boîtes, il a calculé les spectres pour différents ensembles d'atomes afin de caractériser la zone amorphe.

### *e/Nature de la zone amorphe et mécanisme d'amorphisation.*

Pour déterminer si le coeur de cascade est totalement amorphe nous avons comparé sa structure avec celle d'un zircon amorphe obtenu numériquement par chauffage puis trempe d'un zircon cristallin (voir partie I, IV.2.b). Appliquant sur cet amorphe thermique les mêmes critères structuraux pour les cations, on obtient que 93% des ions zirconium sont en environnement désordonné avec une coordinence plus faible que celle observée dans le cristal. Les ions silicium sont le plus souvent simplement distordus mais il existe quelques atomes pentacoordonnés. On voit donc que la trace métamicté a une structure très proche du zircon amorphe obtenu par trempe. Ceci tend à montrer qu'une seule cascade suffit à transformer le coeur de trace en zone amorphe.

## II. Amorphisation sous irradiation

On est alors amené à tenter de définir la taille de la zone amorphe associée à une cascade. Ceci est utile pour définir la quantité de dommage par cascade. En première approche, la zone amorphe peut être définie comme celle correspondant aux atomes de zirconium désordonnés. Les calculs de BV permettent d'affiner cette délimitation. Malek Harfouche a ainsi défini différents ensembles d'atomes de zirconium en fonction de leur BV. Le premier ensemble ne contient que les atomes de Zr n'ayant pas la coordinence correcte (atomes désordonnés). A ces atomes on peut ajouter des atomes ayant la bonne coordinence mais dont les BV s'écartent de la valeur obtenue dans le cristal. On définit ainsi des ensembles de plus en plus grands d'atomes de zirconium suivant que l'on considère des écarts limites à la BV du cristal de plus en plus petits. Pour chacun de ces ensembles, Malek Harfouche a calculé la moyenne des spectres EXAFS (au seuil K de Zr). La comparaison avec les spectres expérimentaux pour des zircons métamictes a montré que le meilleur accord était obtenu lorsque l'on incluait dans la zone amorphe les atomes de zirconium en coordinence 8 dont les BV étaient en dehors de l'intervalle [3.6,4.3].

L'analyse des coeurs de cascade par mesure des BV et la comparaison avec un amorphe thermique donnent finalement pour l'environnement des ions zirconium dans le zircon amorphe une image cohérente et en accord avec les expériences d'EXAFS. Les atomes de zirconium ont un nombre de premiers voisins variables mais en moyenne leur coordination est de l'ordre de 7. Il subsiste une petite quantité (de 7% à 30% ) de zirconium en coordinence 8.

### *f/Bilan*

Nos calculs ont permis de clarifier le mécanisme d'amorphisation du zircon. Chaque cascade crée une trace amorphe de structure identique à celle d'un amorphe obtenu par trempe. C'est la juxtaposition de ces traces qui conduit à l'amorphisation de la structure. Nous prédisons donc que le zircon s'amorphise par impact direct. Cette prédiction s'opposait à ce qui avait été déduit des mesures de gonflement sur des zircon naturels, mais des mesures récentes sur des zircon dopés montrent un gonflement cohérent avec un mécanisme d'impact direct et l'existence de zones amorphes dans le coeur des cascades a été confirmé par une analyse fine d'expériences de diffraction de rayons X [Rios 2000].

## **2. Les pyrochlores [P16]**

Les pyrochlores sont une famille isostructurales d'oxydes de formule générale  $A_2B_2O_7$ , où A et B sont des cations métalliques qui peuvent être respectivement trivalents et tétravalents ou divalents et pentavalents [Subramanian 1983]. La structure cristallographique des pyrochlores découle de la structure fluorine ( $UO_2$ ,  $CaF_2$ ) par une mise en ordre des cations et des atomes d'oxygène (voir figure 9). Ces matériaux présentent un intérêt fondamental et technologique. Du point de vue fondamental c'est une famille très intéressante car elle présente des comportements variés sous irradiation selon la formule chimique de l'oxyde considéré. Du point de vue technologique, les pyrochlores, en particulier le titanate et le zirconate de gadolinium (respectivement  $Gd_2Ti_2O_7$  et  $Gd_2Zr_2O_7$ ) sont envisagés aux Etats-Unis comme matrices cristallines de stockage.

## II. Amorphisation sous irradiation

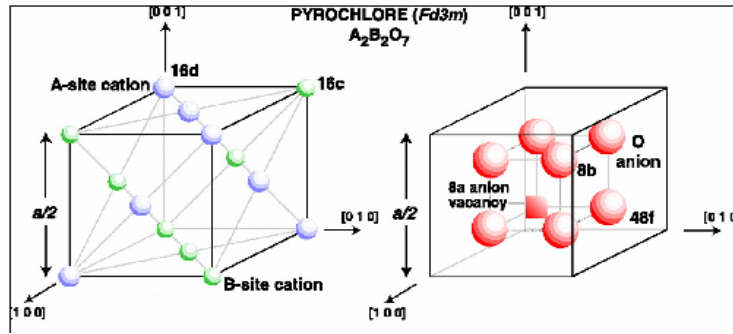


Figure 9: Structure pyrochlore

### a/Comportement sous irradiation

Le comportement sous irradiation des pyrochlores varie en fonction de leur formule chimique. Certaines compositions sont très sujettes à l'amorphisation (ex.  $Gd_2Ti_2O_7$ ), d'autres n'ont jamais pu être amorphisées ( $Gd_2Zr_2O_7$ ). Enfin, certaines compositions ont un comportement intermédiaire. Ainsi  $La_2Zr_2O_7$  irradié au ions Xe de 1.5MeV ne s'amorphise que pour des températures inférieures à 320K..

On observe le plus souvent un enchaînement de plusieurs transitions ordre-désordre: d'abord un désordre sur le sous réseau anionique, rapidement suivi d'une mise en désordre du sous réseau cationique. Suivant la composition, la température et la nature de l'irradiation la transition vers l'amorphe peut ne pas se produire ( $Gd_2Zr_2O_7$ ), avoir lieu en même temps ( $Gd_2Ti_2O_7$ ) ou après le passage en fluorine désordonnée ( $Er_2Ti_2O_7$ ) (voir [Ewing 2004] et [Lian 2003]).

### b/Structure des traces

Les calculs sur les pyrochlores ont été réalisés en collaboration avec Alain Chartier du DPC de Saclay. Ils ont porté sur le zirconate de lanthane ( $La_2Zr_2O_7$ ) [P16], puis sur le zirconate de gadolinium, étudié lors du stage de DEA de Karim Hamraoui en 2004. Les résultats des simulations de cascades sont proches dans ces deux matériaux. A la fin de la cascade la structure redevient cristalline et l'on n'obtient qu'un petit nombre de défauts ponctuels: lacunes, interstitiels et antisites cationiques. Ceux-ci sont facilement identifiables par comparaison entre les structures cristallines finales et initiales (voir figure 10).

L'analyse quantitative des traces de cascade repose sur le comptage des défauts ponctuels présents à la fin de la simulation. On peut également mesurer le nombre d'atomes ayant subi un déplacement à la fin de la cascade c'est à dire ayant définitivement quitté leur site initial. Outre les antisites et interstitiels, il faut alors compter les atomes qui ont atteint un site différent de leur site de départ mais équivalent du point de vue cristallographique. Ces remplacements comptent pour respectivement 35% et 85% des déplacements de cations et d'atomes d'oxygène dans nos cascades à 6keV.

## II. Amorphisation sous irradiation

	moyenne sur 4 cascades
La (remplacement)	7.25 (38%)
La (antisite)	5.75 (30%)
La (interstitiel)	6 (32%)
Zr (remplacement)	4.75 (34%)
Zr (antisite)	6.75 (48%)
Zr (interstitiel)	2.5 (18%)
O (remplacement)	396 (85%)
O (interstitiel)	66 (15%)

Tableau 13: Nombre moyens de défauts après cascade de 6keV dans le zirconate de lanthane

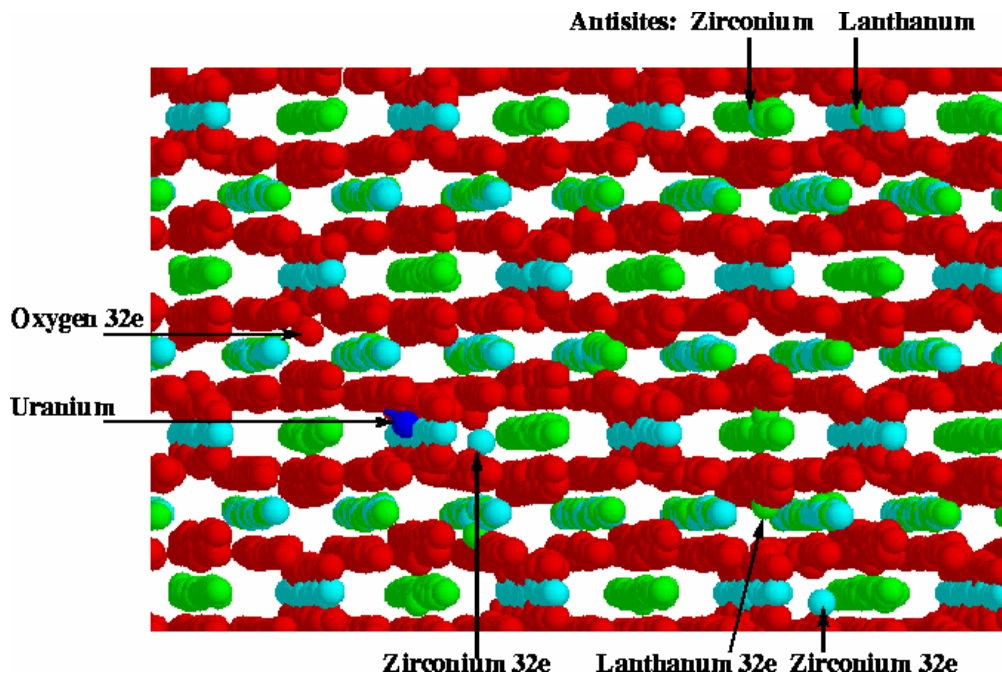


Figure 10: structure du zirconate de lanthane après une cascade de 6keV. Les atomes de zirconium sont en bleu, lanthane en vert, oxygène en rouge et uranium en bleu foncé.

### c/Bilan

Les cascades dans les pyrochlores que nous avons considérés ne produisent que des défauts ponctuels. La structure finale est ainsi très différente de celle obtenue pour le zircon et se rapproche de ce qui est observé dans les métaux et alliages métalliques [Doan 1995]. Cette image des cascades dans les pyrochlores est cohérente avec les observations expérimentales qui montrent que l'amorphisation des zirconates est difficile. Nos résultats montrent que l'amorphisation éventuelle des pyrochlores se produit par accumulation de défauts ponctuels. Pour que l'amorphisation ait effectivement lieu il faut que la concentration de défauts ponctuels atteigne un seuil critique. Savoir quel est la concentration seuil et si elle est atteinte ou non dépasse le cadre des calculs de cascades (voir chapitre V).



## II. Amorphisation sous irradiation

### 3. La zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) [P15]

La zirconolite fait partie des matrices envisagées en France comme matrice cristallines de stockage. Elle a été étudiée par Laurent Veiller pendant le post-doctorat qu'il a effectué à SRMP sous ma responsabilité.

#### *a/Comportement sous irradiation*

La zirconolite s'amorphise sous l'effet des désintégrations alpha ou sous irradiations aux ions [Weber 1998]. Les études sur le gonflement indiquent un mécanisme d'amorphisation directe. On observe de plus des changements dans ce qui reste de phase cristalline. La diffraction de rayons X ou d'électrons montre que la zirconolite monoclinique se transforme en fluorine désordonnée [Weber 1998]. Certaines expériences semblent également indiquer un passage par une phase pyrochlore entre les structures zirconolite et fluorine [Wang 1999].

#### *b/Résultats*

Les résultats sont intermédiaires entre ceux du zircon et des pyrochlores (voir figure 11). Comme dans le zircon, on observe le long de la trajectoire du projectile, une trace très fortement désordonnée. Mais, contrairement au cas du zircon, cette zone centrale n'a pas exactement la même structure que celle d'une zirconolite amorphe obtenue par trempe. L'ordre entre seconds voisins cations est mieux préservé dans la trace de la cascade que dans l'amorphe thermique.

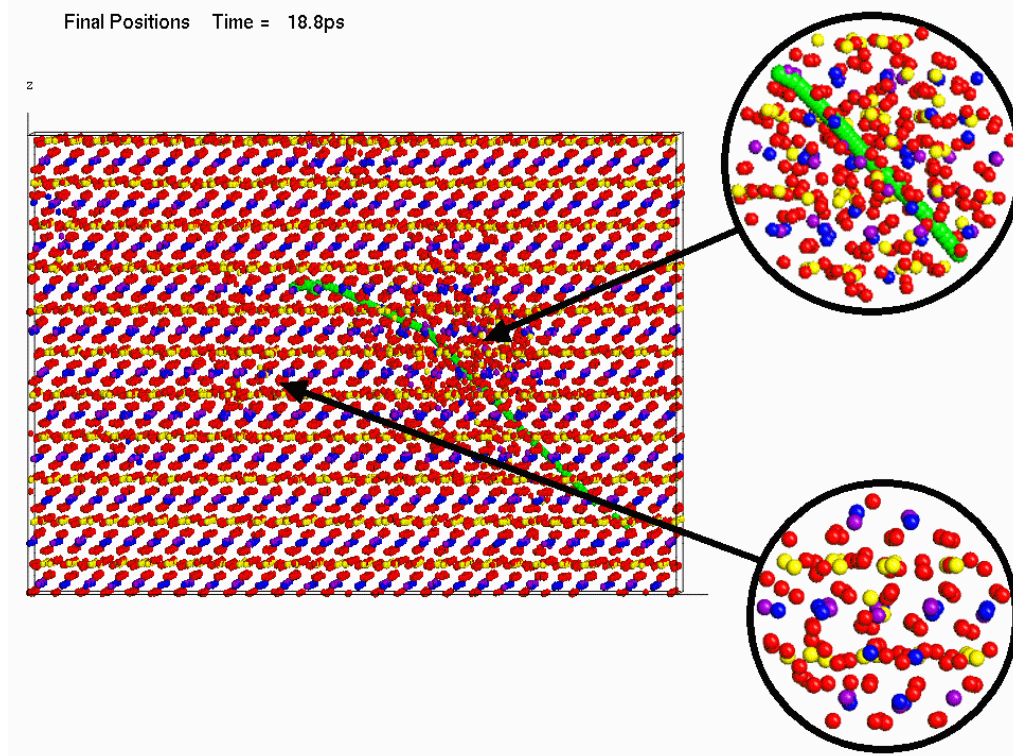


Figure 11 : structure de la zirconolite après une cascade de 12keV. Les atomes de titane sont en jaune, zirconium en bleu, calcium en violet, oxygène en rouge et uranium en vert.

Il apparaît de plus des défauts ponctuels ou quasi ponctuels, déconnectés de cette trace. Bien qu'ils soient facilement identifiables sur une vue de la structure atomique après cascade,



## II. Amorphisation sous irradiation

ces défauts sont parfois un peu difficiles à caractériser, l'arrangement atomique autour des défauts étant en effet plus perturbé que dans le cas des pyrochlores. Parmi les mécanismes de création de défauts, nous avons observé des focalisations et des séquences de remplacements en particulier le long des rangées d'atomes de titane.

### *c/Bilan*

L'image composite des cascades dans la zirconolite reproduit partiellement les observations expérimentales. L'apparition d'un cœur de trace amorphe est en accord avec le mécanisme d'amorphisation par impact direct observé expérimentalement. Les transitions de la phase cristalline ne sont pas reproduites, mais la création de défauts ponctuels loin de la trace centrale n'est pas incohérente avec l'existence de changements de phases cristallines. L'existence de défauts ponctuels montre qu'une partie de l'énergie est transférée à la zone cristalline. On peut ainsi spéculer sur l'importance des défauts ponctuels dans les transitions observées. Il est possible qu'ils déstabilisent la structure monoclinique et que les structures pyrochlore et fluorine supportent mieux les défauts du point de vue énergétique. De plus l'apparition de nombreux antisites cationiques dans la structure conduit à un désordre cationique qui peut favoriser l'apparition des phases pyrochlore et surtout fluorine qui présentent beaucoup moins d'ordre pour les cations.

## IV. Prédiction et comparaison aux expériences

Nous présentons dans ce paragraphe un bilan de ce que l'on peut obtenir d'un calcul de cascades de déplacements en dynamique moléculaire.

### 1. Prédiction quantitative et comparaison directe avec les expériences

Les prédictions quantitatives comme le nombre de défauts créés par les cascades se heurte à plusieurs difficultés. On est ainsi d'abord presque toujours amené à considérer des énergies de projectiles plus basses que les vraies ; et même pour ces énergies les faiblesses des potentiels se retrouvent dans les résultats de cascade. On peut de ce fait s'attendre à une imprécision dans les nombres de défauts de l'ordre de celles observée pour les énergies de formation de défauts soit à peu près un facteur 2.

Par ailleurs, la comparaison directe des résultats de cascade avec les expériences d'irradiation est difficile. En effet les simulations ne modélisent que l'évènement élémentaire de la cascade pendant un temps extrêmement court. Il manque donc dans ces simulations tous les effets de recouvrement de cascade, et surtout les effets d'évolution à long terme du matériau entre deux cascades. De plus, il y a un problème dans la quantification des dégâts d'irradiation. On a vu en introduction que la quantité d'irradiation est traditionnellement mesurée en dpa via la formule NRT. Le simulateur est assez embarrassé face à cette formule qui pose plusieurs problèmes. Premièrement les calculs indiquent que les énergies de seuils de déplacement varient beaucoup d'un élément à l'autre dans le même matériau. L'utilisation de la formule NRT suppose donc soit de considérer une énergie de seuil de déplacement moyenne, soit de répartir l'énergie du projectile entre les différentes espèces et de leur appliquer séparément la formule NRT (ces deux méthodes ne donnent pas des résultats identiques). Deuxièmement les simulations montrent que les cascades sont beaucoup plus complexes que l'image qui sous-tend la formule NRT ou les simulations TRIM. Celles-ci sont

## II. Amorphisation sous irradiation

basées sur l'idée que les atomes sont individuellement éjectés de leurs sites et que tout atome déplacé crée une paire de Frenkel.

Dans nos simulations (comme toutes les simulations de cascades) le nombre d'atomes déplacés est supérieur aux prédictions de la formule NRT du fait des phénomènes collectifs qui se produisent pendant la cascade: séquence de collisions, diffusion rapide pendant la période de fusion du matériau. La dynamique moléculaire tient naturellement compte de tous ces phénomènes sans que l'on ait besoin de les considérer spécifiquement (ni même de les définir...). De plus tous les atomes déplacés ne créent pas des défauts. Ainsi dans les pyrochlores on retrouve ce qui se produit dans les métaux : le nombre d'atomes déplacés est supérieur à celui prédit par la formule NRT (ou TRIM) mais le nombre de défauts est beaucoup plus faible. Au contraire dans le zircon, on ne peut plus parler de défauts ponctuels mais de zone amorphe.

Si l'on peut calculer facilement le nombre d'atomes déplacés par chaque cascade, le passage aux dpa NRT est difficile ce qui limite les comparaisons avec les expériences.

### 2. Prédictions qualitatives

Les calculs de cascades s'ils ne permettent pas de reproduire tout le comportement des oxydes sous irradiation donnent cependant des résultats cohérents avec les expériences et permettent de faire des prédictions. Ainsi pour ce qui concerne nos calculs:

- la trace amorphe des cascades sur zircon nous a permis de prédire un mécanisme d'amorphisation par impact direct qui a ensuite été observé expérimentalement;
- la création de défauts ponctuels dans les pyrochlores est cohérente avec un mécanisme d'accumulation de défauts ponctuels dans ces matériaux conduisant ou non à l'amorphisation;
- les dégâts mixtes de la zirconolite (trace amorphe plus défauts ponctuels) reproduisent bien l'amorphisation par impact direct et sont cohérents avec l'existence concurrente de transitions de phases cristallines.

Ainsi les potentiels empiriques de paires de type BMH ou BKS, bien qu'extrêmement rudimentaires permettent d'obtenir des informations qualitatives intéressantes sur les cascades dans les oxydes. En particulier, ils donnent, à mon avis, une image fidèle de l'état du cristal en fin de cascade et permettent de déterminer de façon sûre si l'on est en présence d'une amorphisation par impact direct ou d'une accumulation de défauts ponctuels.

## V. Modélisation de l'amorphisation par accumulation de défauts ponctuels dans le zirconate de lanthane[P21]

Les calculs de cascades de déplacements ont confirmé que le mécanisme d'amorphisation direct n'était pas le seul possible. Nous avons récemment commencé à étudier l'amorphisation par accumulation de défauts ponctuels dans le zirconate de lanthane. Ces travaux, comme ceux portant sur les cascades dans ce matériau sont effectués en collaboration avec Alain Chartier du CEA à Saclay.

Rappelons que le zirconate de lanthane ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) cristallise dans la phase pyrochlore et que sous irradiation il transite d'abord vers une phase fluorine (figure 12). On n'observe ensuite l'amorphisation que pour des températures d'irradiations basses. Nos calculs de cascade ont montré que celles-ci ne créent que des défauts ponctuels assez déconnectés les uns des autres et pas de zone amorphe. Le mécanisme d'amorphisation est donc clairement

## II. Amorphisation sous irradiation

l'accumulation de défauts ponctuels. Pour aborder ce mécanisme nous avons étudié la tenue de ce matériau à l'insertion de défauts ponctuels.

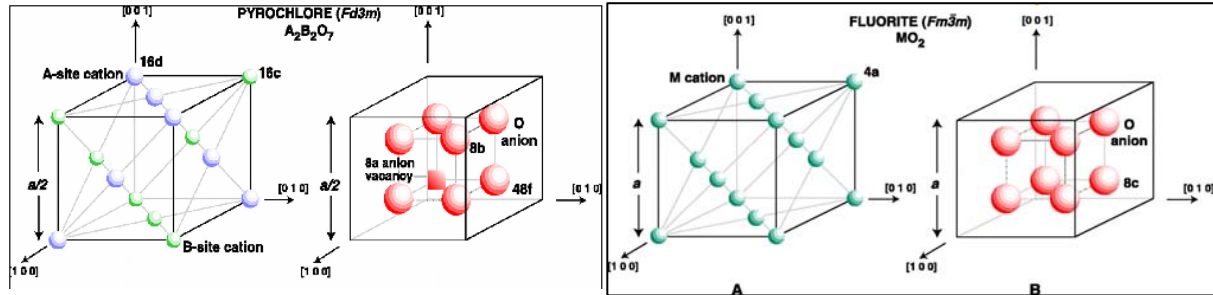


Figure 12 : structures cristallographiques pyrochlore et fluorine.

### 1. Détails techniques

#### a/Composés de référence

Les boîtes avec défauts ont été comparées à trois composés de référence: la phase pyrochlore, la phase fluorine désordonnée et la phase amorphe. Ces deux dernières sont générées à partir de la phase pyrochlore parfaite.

La phase amorphe est obtenue par chauffage. Pour obtenir une phase pyrochlore on inverse de façon aléatoire la moitié des ions lanthane et des ions zirconium. Le désordre cationique est ainsi maximum. Bien que aucun désordre n'ait été introduit pour les atomes d'oxygène, on observe, après une simulation de 18ps, que ceux-ci se sont spontanément déplacés. On obtient bien une phase fluorine désordonnée avec un changement dans les coordinences des cations aux premiers voisins. Dans la structure pyrochlore les cations La et Zr sont en coordinence 8 et 6 respectivement. Après l'inversion cationique la moitié de ces cations sont dans une coordinence "aberrante" ( $\text{LaO}_6$  et  $\text{ZrO}_8$ ). On note à la fin de la mise en équilibre, la disparition de ces coordinences au profit de la coordinence moyenne  $\text{LaO}_7$  et  $\text{ZrO}_7$ . Ce faisant les coordinences correctes ( $\text{LaO}_8$  et  $\text{ZrO}_6$ ) ont également disparu au profit de la coordinence moyenne.

#### b/Mécanisme d'introduction des défauts

Trois cas d'introduction de défaut sont étudiés: introduction d'antisites dans le pyrochlore, de paires de Frenkel dans le pyrochlore et de paires de Frenkel dans la fluorine désordonnée. Dans chaque cas le mécanisme d'introduction est identique. Partant d'une boîte à l'équilibre à température ambiante, on introduit une quantité donnée, exprimée en pourcentage de cations déplacés, de défauts au début de la simulation. Le système est ensuite relaxé à température ambiante et volume constant pendant 4ps. Puis on laisse le système évoluer à pression constante pendant 18ps supplémentaire. La thermalisation initiale permet d'éviter l'explosion du système consécutive à l'introduction brutale de nombreux défauts qui le conduirait à des températures très élevées.

A l'issue de ces 22ps de simulation on mesure l'énergie de la boîte et sa configuration atomique. Lorsque celle-ci est cristalline à l'œil, on compte les défauts cristallins. On a pu

## II. Amorphisation sous irradiation

définir un paramètre d'ordre pour les défauts d'oxygène et les antisites qui vaut 1 pour la structure pyrochlore et 0 pour la structure fluorine.

### 2. Résultats

#### *a/Insertion d'antisites dans le pyrochlore*

On insère de 0 à 50% d'antisites dans le pyrochlore (50% correspond au désordre maximal). Le paramètre d'ordre des antisites n'évolue pas pendant la relaxation: on obtient finalement autant d'anti-sites que l'on en avait introduit. En revanche, l'introduction d'antisites cationiques crée de nombreux défauts d'oxygène et on observe que le désordre cationique pilote le désordre des oxygènes comme le montre la figure 13.

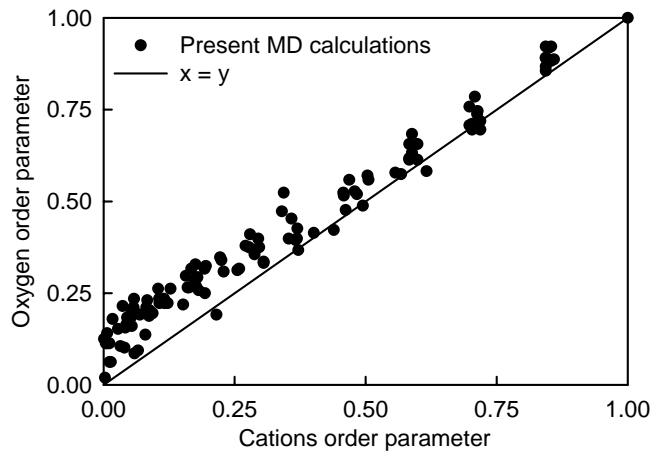


Figure 13: paramètres d'ordre des atomes d'oxygène en fonction de celui des antisites cationiques.

On peut également remarquer que, quel que soit la quantité d'antisites introduits, aucune amorphisation n'est observée.

#### *b/Insertion de paires de Frenkel dans le pyrochlore*

On introduit de 0% à 16% de paires de Frenkel dans un pyrochlore initialement sans défauts. Après relaxation, on observe d'abord qu'aucune amorphisation ne s'est produite quel que soit la concentration initiale de paires de Frenkel. Les boîtes ne présentent que des défauts ponctuels. Ceux-ci sont différents de ceux que l'on avait introduits au départ. S'il subsiste des paires, il apparaît en effet de nombreux antisites. La figure 14 montre que le nombre d'antisites croît avec la concentration de paires introduites alors que le nombre d'interstitiels subsistant décroît quand la quantité de paires introduites augmente. Ceci peut s'interpréter comme une recombinaison spontanée des paires lacunes-interstitiels via des séquences de remplacement : la lacune est comblée par un cation voisin originellement situé sur un site cristallin, les remplacements se propageant de proche en proche jusqu'à ce que l'interstitiel occupe un site cristallin.

On voit qu'au delà de 8% de paires de Frenkel introduites il ne reste pratiquement plus d'interstitiels. A partir de cette concentration initiale on peut estimer que le rayon de recombinaison des paires est de l'ordre de 8Å ce qui correspond à la troisième distance cation-cation. Une recombinaison peut donc déplacer jusqu'à 4 cations (y compris l'interstitiel).

## II. Amorphisation sous irradiation

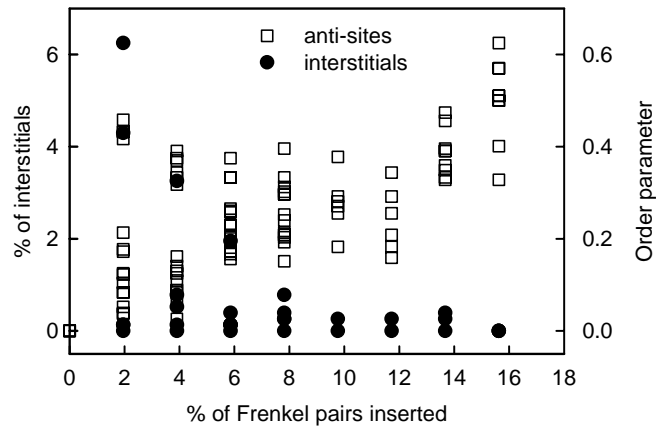


Figure 14 : paramètres d'ordre après relaxation pour les antisites et pourcentage final d'interstitiels cationiques en fonction de la quantité de paires de Frenkel initialement introduites.

On observe donc que l'introduction de paires de Frenkel dans le pyrochlore conduit à une transition progressive vers la structure fluorine désordonnée. On peut estimer que 20% de PF sont nécessaires pour achever complètement cette transition.

### *c/Insertion de paires de Frenkel dans la fluorine désordonnée*

On introduit finalement de 0% à 16% de paires de Frenkel dans la structure fluorine désordonnée. On observe deux types de comportement suivant la concentrations de paires introduites. En dessous de 10% la boîte reste cristalline et on observe les mêmes recombinaisons de paires que précédemment. A partir de 10% la structure cristalline s'effondre et le matériau s'amorphise. Cela est visible à l'œil ainsi que sur les fonctions de distribution radiales. De même l'énergie des boîtes amorphisées est proche de celle de l'amorphe de référence.

## 3. Discussion

Nous pouvons à partir de nos résultats décrire le mécanisme d'amorphisation dans le zirconate de lanthane sous irradiation. Les atomes d'oxygène jouent sans doute un rôle limité dans les transitions de phase puisque leur paramètre d'ordre suit celui des cations. La présence d'anti-sites ne conduit pas à l'amorphisation. En revanche, l'accumulation de paires de Frenkel provoque l'amorphisation en deux étapes. Une première transition depuis le pyrochlore jusqu'à la fluorine désordonnée qui est complète pour une création d'environ 0.2PF par cation. Ces paires contribuent à cette transition via leur recombinaison. A cet effet s'ajoute la création d'antisites directement dans les cascades. Une fois atteinte la fluorine désordonnée, les cascades ultérieures produisent des paires de Frenkel supplémentaires. Si leur concentration dépasse 10% l'amorphisation se produit.

Cette concentration limite est assez élevée. Il n'est pas immédiat de relier cette concentration à une quantité de paires de Frenkel produite par l'irradiation. En effet nos calculs consistent à imposer d'entrée une concentration de défauts. Ils tiennent donc compte des recombinaisons de paires immédiates et spontanées dues à une instabilité du cristal avec défaut. Cependant ils ne peuvent reproduire les processus de recombinaison diffusives qui se produisent après diffusion thermiquement activée des lacunes et interstitiels. La possibilité

## II. Amorphisation sous irradiation

d'atteindre ou non la concentration limite dépendra de l'occurrence ou non de tels processus de recombinaison, ce qui explique que l'amorphisation n'ait lieu qu'aux températures basses où la diffusion est inhibée.

## VI. Conclusion

Les cascades de déplacements mettant en jeu des dizaines ou centaines de milliers d'atomes, il est nécessaire pour les modéliser d'utiliser des potentiels empiriques. De façon générale le principal enseignement de ces études est que, malgré les faiblesses des potentiels de paires de type Born-Mayer-Huggins, on obtient des informations pertinentes sur les cascades de déplacements dans les oxydes. La structure générale des traces de cascade est bien décrite même s'il ne semble pas possible de faire des prédictions quantitatives précises sur le nombre de défauts créés. Ces calculs permettent néanmoins de reproduire des comportements variés. On obtient ainsi une trace amorphe ou une simple assemblée de défauts ponctuels ou un dommage mixte. Ces formes de trace sont cohérentes avec les comportements expérimentaux des différents oxydes considérés.

## II. Amorphisation sous irradiation

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE

## Bilan des travaux

J'ai, dans ce mémoire, présenté mes travaux réalisés au Service de Recherches de Métallurgie Physique depuis 1996 sur les défauts ponctuels et les cascades de déplacements sous irradiation.

Les études de défauts ponctuels ont porté sur la silice amorphe, l'insertion d'oxygène dans l'argent et sur le dioxyde d'uranium. Dans ce dernier matériau, on a considéré les défauts ponctuels et l'insertion de certains produits de fission. On a ainsi pu mettre en évidence:

- la capacité des calculs d'ondes planes à reproduire les défauts ponctuels de  $\text{UO}_2$  ce qui a fait apparaître les limites de validité du modèle de défauts ponctuels dans l'oxyde sur-stoechiométrique et l'importance des agrégats d'interstitiels d'oxygène dans ce matériau;
- la cohérence des énergies de mise en solution calculées pour cinq produits de fission dans  $\text{UO}_2$  avec ce qui est connu de leur comportement dans le combustible ;
- l'existence, dans l'argent métallique, de fortes interactions entre atomes d'oxygène dissous et lacunes ;
- le rôle de l'interstitiel neutre dans la diffusion de l'oxygène dans la silice amorphe.

Tous ces calculs ont été réalisés dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), principalement avec des bases d'ondes planes. Ces études ont été effectuées dans un contexte général de confirmation de la domination de la DFT dans les calculs de structure électronique et des bases d'ondes planes dans les études de défauts (et plus généralement de structure atomique). Nous avons ainsi accompagné le mouvement de banalisation de ces calculs qui ont fait de la DFT la méthode de simulation *ab initio* standard dans la communauté des physiciens. Cette banalisation s'est assortie d'une simplification technique des calculs, en particulier pour ce qui concerne les programmes en ondes planes. En effet, il y a quelques années, un calcul d'ondes planes commençait par la recherche de bons pseudopotentiels (pseudopotentiels de Zr et U pour nos études de  $\text{ZrSiO}_4$  et  $\text{UO}_2$  respectivement). Le fait même que l'uranium puisse être reproduit par des calculs d'ondes planes n'était pas évident. Aujourd'hui, il existe plusieurs codes en ondes planes faciles à utiliser qui sont livrés avec des bases de pseudopotentiels supposés robustes. Cette banalisation des calculs DFT en ondes planes n'est pas sans risque car la relative simplicité d'emploi des codes *ab initio* peut masquer les difficultés conceptuelles et les imprécisions de ces calculs. La DFT est également devenue la méthode standard dans le sens où c'est elle qui sert de base aux développements méthodologiques. Ils portent soit sur l'amélioration de la description de la liaison chimique dans certains cas « pathologiques » (par exemple les corrélations électroniques dans  $\text{UO}_2$ ) ; soit sur le développement du calcul de nouvelles quantités au delà de la structure et de l'énergie (spectres électroniques, calculs de phonons, d'interactions électrons-phonons, etc.).

Nos études sur les dégâts d'irradiation reposent principalement sur des calculs de cascade de déplacements. Ceux-ci visent à reproduire les pertes balistiques des ions irradiants ou des noyaux de recul des désintégrations  $\alpha$ . Nous avons ainsi montré les points suivants.



## Conclusion générale

- Le dommage dans la zirconolite est mixte avec un coeur de trace amorphe et des défauts ponctuels en périphérie de celle-ci, ce qui est cohérent avec l'observation expérimentale d'une amorphisation concomitante avec des changements de phase dans la partie cristalline du matériau.
- Le mécanisme d'amorphisation du zircon est de type impact direct. Cette prédiction qui s'opposait aux observations macroscopiques a depuis été confirmée expérimentalement.
- Les cascades de déplacements dans le zirconate de lanthane ne créent que des défauts ponctuels, ce qui s'accorde bien avec sa relative résistance à l'amorphisation. Dans ce matériau, nous avons également reproduit par le calcul, en accumulant des paires de Frenkel, la succession des phases pyrochlore, fluorine désordonnée et amorphe observées sous irradiation aux ions.

Ces études font partie d'un domaine plus restreint que les études de défauts *ab initio*. Les calculs de cascade qui existent depuis longtemps pour les métaux et les semi-conducteur étaient quasi-inexistants pour les oxydes il y a une dizaine d'année. Ils sont désormais un peu moins marginaux. Tous ces calculs utilisent à peu près les mêmes potentiels de paire éventuellement complétés par des termes à trois corps. De façon générale, l'enseignement majeur de ces calculs, au delà des résultats de chaque étude, me semble être la capacité de ces potentiels simples à modéliser assez correctement les cascades dans des oxydes variés.

La division du mémoire en deux parties recoupant presque parfaitement la division entre les deux techniques de simulation que j'ai utilisées (dynamique moléculaire en potentiels empiriques pour les cascades et structure électronique en fonctionnelle de la densité pour les défauts ponctuels), peut donner l'impression d'un cloisonnement entre les calculs. Cependant il a existé des allers et retours entre les deux méthodes, en particulier via des comparaisons de résultats sur les défauts ponctuels :

- Comparaison systématique des prédictions de la structure électronique *ab initio* sur les défauts aux résultats plus anciens des potentiels empiriques.
- Test (cas du zircon) ou ajustement (cas du zirconate de lanthane) des potentiels empiriques sur les calculs *ab initio* de défauts. De même Morelon et al [Morelon 2003] ont utilisé nos énergies *ab initio* de défauts pour ajuster leurs potentiels de description de  $\text{UO}_2$ .

Afin de mettre à profit la maîtrise de ces deux techniques, il faudra aller au delà de ces simples allers et retours en abordant les modélisations multi-échelles.

## Perspectives

Comme le montre l'étude sur la silice, le complément naturel des travaux présentés sur les défauts ponctuels est le calcul des énergies de migration de ces défauts ce qui permet de discuter de la diffusion atomique. Celle-ci mérite d'être étudiée pour elle-même, mais elle est également très importante pour nos projets d'études sur les dégâts d'irradiation.

A court terme, pour ce qui concerne plus spécifiquement les défauts ponctuels, on envisage de poursuivre les calculs sur l'oxyde d'uranium, tant pour les auto-défauts que pour les produits de fission. Cependant, nos calculs ont montré qu'il se pose dans ce matériau deux problèmes spécifiques. Il s'agit d'une part de la question de l'état de charge des défauts que nous n'avons pas pu traiter car notre modèle d'oxyde d'uranium est métallique. Ce problème est relié à celui des états de valence des atomes d'uranium dans les oxydes surstœchiométrique ( $\text{U}_3\text{O}_8$  en particulier), ces états de valence jouant un grand rôle dans la

## Conclusion générale

lixiviation de ces oxydes. Pour aborder ces problèmes de charges nous prévoyons d'utiliser une méthode allant au delà des fonctionnelles usuelles LDA ou GGA. Nous testons actuellement la méthode dite « LDA+U » qui est la plus simple de ces méthodes « au delà de LDA ».

Par ailleurs, nos résultats montrent qu'il est nécessaire de considérer les agrégats de défauts, en particulier ceux formés par les interstitiels d'oxygène, pour modéliser correctement les variations de stœchiométrie de l'oxyde d'uranium. Pour être capable d'étudier de tels défauts nous devons abandonner les calculs en ondes planes pour passer à des codes permettant de traiter plus d'atomes. Nous sommes en train (en collaboration avec Chuchun Fu de SRMP) de développer une base atomique de description de l'uranium avec SIESTA. Ce code (dont nous avons déjà utilisé les capacités dans l'étude de la silice) étant à base d'orbitales atomiques, est de plus bien adapté à la LDA+U. Une fois les tests de faisabilité effectués, l'étude des états de charge et de valence des défauts dans les oxydes d'uranium avec SIESTA en LDA+U constituerait un bon sujet de thèse ou de post-doctorat.

Pour ce qui concerne les dégâts d'irradiation, on peut envisager plusieurs suites directes au travail déjà effectué. Il s'agira de :

- Pousser plus loin les tests des potentiels empiriques de type BMH en étudiant les différences chimiques et non plus structurales entre les oxydes. La famille isostructurale des pyrochlores constitue pour cela un cas idéal. Le stage de DEA de Karim Hamraoui (été 2004) se plaçait dans cette optique puisqu'il avait pour but de comparer les cascades dans quatre pyrochlores ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ).
- Poursuivre les calculs de dynamique moléculaire en dehors des cascades. En effet l'étude préliminaire sur l'amorphisation du zirconate de lanthane par insertion de défauts ponctuels montre l'intérêt des modélisations de l'amorphisation hors calcul de cascade en particulier dans la reproduction de l'amorphisation par accumulation de défauts ponctuels. Cette étude reste cependant insuffisante. Nous avons d'ores et déjà étudié en dynamique moléculaire la réaction de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  à l'accumulation de paires de Frenkel introduites une par une.

Pour peu que l'on ait des bons potentiels (ce qui n'est pas toujours facile) ces études de dynamique moléculaire sont bien adaptées à des stages (par exemple de master).

En outre, je souhaite aborder les effets de flux et de température dans les oxydes sous irradiation qui sont très largement ignorés dans la littérature. On pourra considérer d'abord les aspects cinétiques de l'amorphisation que nous avons négligés jusqu'à présent. Il y a pourtant de nombreuses preuves expérimentales de leur importance. Ainsi, pour un type d'irradiation et un matériau donnés, la dose nécessaire à l'amorphisation complète augmente avec la température. Au delà d'une température seuil, appelée température critique d'amorphisation, celle-ci devient impossible. Pour comprendre ce phénomène, une bonne connaissance de la diffusion des défauts est indispensable. Celle-ci joue en effet un rôle essentiel dans les recombinaisons de défauts et donc dans la dépendance en flux et en température de l'amorphisation.

Nous réfléchissons actuellement aux moyens d'aborder efficacement ces phénomènes. Nous envisageons plusieurs pistes : équations de cinétique chimique homogène, de champ moyen ou modélisation Monte-Carlo cinétique. Tous ces calculs reposent sur la connaissance des coefficients de diffusion des défauts. Il sera sans doute nécessaire de les calculer, en

## Conclusion générale

structure électronique ou à défaut en potentiels empiriques. Une collaboration avec Gilles Catillon de l'université de Marne-la-Vallée se met en place à ce sujet.

Enfin à plus long terme, il serait intéressant d'élargir les études à l'ensemble des évolutions micro-structurales des oxydes sous irradiation, l'amorphisation n'étant que l'une des évolutions possibles. On étudierait les "oxydes forcés" à l'image de ce qui existe dans les métaux et alliages métalliques [Martin 1996]. Il s'agit là d'un projet assez vaste qui dépasse le cadre de mon travail personnel. Le SRMP semble être un bon endroit pour entreprendre ces travaux. On pourrait en effet tirer parti des compétences anciennes et actuelles des spécialistes des alliages forcés présents au laboratoire. Il serait préférable que cela ne soit pas abordé seulement par la simulation mais également du point de vue expérimental.

## Etudes en cours sur les carbures

J'ai abordé récemment des travaux sur les carbures qui n'apparaissent pas dans ce manuscrit. En dehors de leurs nombreuses applications (microélectroniques notamment), ces matériaux sont intéressants pour le CEA dans le cadre des études sur les futurs réacteurs nucléaires dits de génération IV. Il est en effet envisagé que le combustible et son enrobage soient des carbures (UC pour le combustible, SiC, ZrC ou autres pour l'enrobage). Dans ce cadre, j'étudie la conductivité thermique des carbures de silicium et de zirconium, avec comme objectif de modéliser, son évolution sous irradiation. Ces études ont été initiées lors de mon séjour de six mois en 2003 au sein du Nuclear Engineering Department du MIT dans l'équipe du professeur Sidney Yip. J'ai pendant cette période également noué des contacts avec Ju Li de l'université de Colombus (Ohio). A leur contact, j'ai pu me mettre à niveau sur les applications classiques et quantiques du théorème de fluctuation-dissipation et me familiariser avec les potentiels empiriques de description des carbures de silicium et de zirconium.

Ces deux carbures sont en fait très différents du point de vue de la conduction de la chaleur. Le carbure de silicium étant non métallique, la conduction se fait par les vibrations du réseau, Dans ce cas les interactions phonons-phonons sont la principale source de résistivité thermique. La modélisation de la conductivité thermique peut alors être abordée par dynamique moléculaire en potentiel empiriques, soit par des méthodes directes soit par l'utilisation de la méthode de Green-Kubo appliquée au flux de chaleur. Cette méthode a déjà été appliquée par l'équipe du MIT sur une phase cristalline de SiC [Li 1998]. Nous avons entrepris de programmer, au cours du stage de DEA de Nguyen Quoc Hoang (2004), les potentiels empiriques de description de SiC (potentiels de Tersoff). Les calculs de conductivité thermique débutent cet été au cours du stage de licence de Guillaume Dumazer. La prise en compte des dégâts d'irradiation ne devrait pas poser de problèmes. Il suffira de considérer les modifications de structure atomique sous irradiation. De nombreux travaux existent à ce sujet en particulier ceux de l'équipe de W. J. Weber (voir par exemple [Gao 2002]).

Le cas du carbure de zirconium est plus difficile. D'abord parce que c'est un carbure métallique. La conduction thermique électronique est donc importante. De plus, la conductivité thermique de ZrC tend à augmenter avec la température, ce qui ne s'explique pas par les théories phénoménologiques habituelles. Des calculs de l'équipe de Sidney Yip ont montré que la partie vibrationnelle de la conduction thermique est négligeable à haute

## Conclusion générale

température [Li 2000]. On doit donc se concentrer sur la partie électronique de la conductivité thermique. Le calcul est alors plus difficile puisqu'il exige une description du système au niveau quantique en tenant compte des électrons et des interactions électrons-phonons qui sont responsables de la résistivité thermique. Nous avons, au cours des derniers mois, testé une méthode de calcul de cette contribution électronique basée sur une version quantique du théorème de fluctuation-dissipation (formule de Kubo-Greenwood). Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter le calcul explicite des interactions électrons-phonons mais exige de considérer une boîte de simulation de dynamique moléculaire *ab initio* la plus grande possible sur laquelle les éléments de matrice de l'opérateur vitesse des électrons doivent être calculés. En collaboration avec Vanina Recoules (CEA, Bruyères-le-Châtel), nous venons de tester cette méthode sur le cas de l'aluminium liquide et solide qui a, par rapport au carbure de zirconium, l'avantage de demander beaucoup moins de temps de calcul. Les résultats sur l'aluminium liquide sont très satisfaisants et sont en cours de publication [Recoules 2005]. En revanche, les calculs sur le solide s'avèrent inefficaces, puisque les résultats sont à la fois très peu précis (imprécision d'un facteur 4) et très éloignés des valeurs expérimentales (2 fois trop petits en moyenne). Cette méthode semble donc mieux adaptée aux états désordonnés, comme les liquides, qu'à l'état cristallin. Il est possible que cette imprécision pour les solides soient due à une mauvaise description des phonons du fait des petites boîtes de simulation considérées. Pour mieux décrire les phonons, j'envisage d'aborder le calcul explicite des interactions électrons-phonons et de la fonction spectrale associée à la conductivité thermique. Ces études de conductivité thermique dans les carbures pourraient donner matière à une thèse.

Enfin, ces nouveaux travaux sur les carbures vont me donner l'opportunité d'aborder les modélisations multi-échelles qui mêlent en un même calcul plusieurs niveaux de description des liaisons inter-atomiques. J'envisage, en collaboration avec Tristan Albaret de l'université de Lyon I qui est un spécialiste de ces méthodes, d'aborder ces calculs par l'étude de la fracturation du carbure de silicium.

## BIBLIOGRAPHIE

- Anglada E., J. M. Soler, et al. (2001): Phys. Rev B **66**: 205101.
- Baroni S., A. Dal Corso, et al.: pwscf, <http://www.pwscf.org>.
- Besson R., A. Legris, et al. (2002): Phys. Rev. Lett. **89**: 225502.
- Brown I. D. et D. Altermatt (1985): Acta Crystallogr. **B41**: 244.
- Capron N., S. Carniato, et al. (2000): J. Chem. Phys. **112**: 9543.
- Carling K., Wahnström, et al. (2000): Phys. Rev. Lett. **85**: 3862.
- Clausen K. N., W. Hayes, et al. (1984): Phys. Rev Lett. **52**: 1238.
- de Monestrol H., L. Schmirgeld-Mignot, et al. (2001): Acta Mater. **49**: 1655.
- Devanathan R., W. J. Weber, et al. (1998): Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **481**: 419.
- Doan N. V. et H. Tietze (1995): Nucl. Instrum. Meth. B **102**: 58.
- Ewing R. (1994): Nucl. Instr. and Meth. B **91**: 22.
- Ewing R., A. Meldrum, et al. (2003): Rev. Mineral. Geochem. **53**: 387.
- Ewing R., W. J. Weber, et al. (2004): J. Appl. Phys. **95**: 5949.
- Ewing R. C., W. J. Weber, et al. (1995): Prog. Nucl. Energ. **29**: 63.
- Farges F. (1994): Phys. Chem Minerals **20**: 504.
- Fassler (1942): Z. Krist **104**: 81.
- Gale J. D. (1997): J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**: 629.
- Gao F. et W. J. Weber (2002): Phys. Rev. B **66**: 024106.
- Grimes R. W., R. Ball, et al. (1992): J. Phys. Chem. Sol. **53**: 475.
- Grimes R. W. et C. R. A. Catlow (1991): Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **335**: 609.
- Hägg G. (1929): Z. Phys. Chem. B **6**: 221.
- Harding J. H. (1989): J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 **85**: 351.
- Harfouche M. (2003): Influence des dégats d'irradiation sur les minéraux analogues, thèse Marne-la-vallée
- Hartwigsen C., S. Goedecker, et al. (1998): Phys. Rev. B **58**: 3641.
- Hobbs L., A. N. Sreeram, et al. (1996): Nucl. Instrum. Meth. B **116**: 18.
- Hoshino T., T. Mizuno, et al. (2001): Mater. trans. **42**: 2206.
- Jackson R., C. R. A. Catlow, et al. (1987): J. Chem. Soc. faraday Trans. **2**: 83.

## Bibliographie

- Kleykamp H. (1985): J. Nucl. Mater. **131**: 221.
- Li J. (2000): Modeling Microstructural Effects on Deformation Resistance and Thermal Conductivity, thèse MIT
- Li J., L. Porter, et al. (1998): Journ. Nucl. Mat. **225**: 139.
- Lian J., L. M. Wang, et al. (2003): Acta Mater. **51**: 1493.
- Lidiard A. B. (1966): J. Nucl Mater **19**: 106.
- Limoge Y. et A. Barbu (2005): Defect and Diffusion Forum **237-240**: 621.
- Limoge Y. et J. L. Bocquet (1990): Phys.Rev. Lett. **65**: 60.
- Makov G. et M. C. Payne (1995): Phys. Rev. B **51**: 4014.
- Martin G. et P. Bellon (1996): Solid State Phys. **50**: 189.
- Mathieu G., P. Gas, et al. (1983): Acta. Metall. **31**: 1661.
- Matzke H. (1987): J. Chem. Soc. Faraday Trans. **2**: 83.
- Matzke H. et J. Whitton (1966): Can. J. Phys. **44**: 995.
- Meldrum A., S. J. Zinkle, et al. (1998): Nature **395**.
- Mikkelsen J. C. (1984): Appl. Phys. Lett. **45**: 1187.
- Morelon N., D. Ghaleb, et al. (2003): Philosophical Magazine **83**: 1533.
- Moseler M., J. Nordiek, et al. (1997): Phys. Rev. B **56**: 15439.
- Mott N. F. et M. J. Littleton (1938): Trans. Faraday Soc. **34**: 485.
- Murch G. E. et C. Catlow (1987): J. Chem. Soc. Faraday Trans. **2**: 83.
- Naguib H. M. et R. Kelly (1975): Radiat. Eff. **25**: 1.
- Nakamura A. et T. Fujino (1986): J. Nucl. Mater. **140**: 113.
- Needs R. (1999): J. Phys. Condens. Mat. **11**: 10437.
- Norgett M., M. T. Robinson, et al. (1975): Nucl. Eng. Des. **33**: 50.
- Park J.-H. (1990): Mater Lett. **9**: 313.
- Pauling L. (1931): J. Am. Chem. Soc. **53**: 1367.
- Pério P. (1953): Bull. Soc. Chim. **Fr.**: 256.
- Petit T., C. Lemaignan, et al. (1998): Phil. Mag. B **77**: 779.
- Pickett W. E. (1989): Comput. Phys. rep. **9**: 115.
- Probert M. I. J. et M. C. Payne (2003): Phys. Rev. B **67**: 075204.
- Quéré Y. (1963): J. Phys. Soc. Japan **18**: Supl. III 91.
- Recoules V. et J.-P. Crocombette (2005): soumis à Physical Review B.

## Bibliographie

- Rios S., E. K. H. Salje, et al. (2000): J. Phys. Condens. Matter **12**: 2401.
- Roma G., Y. Limoge, et al. (2001): Phys. Rev. Lett. **86**: 4564.
- Satta A., F. Willaime, et al. (1998): Phys. Rev. B **57**: 11184.
- Schäfer C., H. Urbassek, et al. (2002): Comp. Mater. Sci. **24**: 421.
- Snyder J. A., R. Alfonso, et al. (2000): J. Phys. Chem. B **104**: 4717.
- Söderlind P., L. Yang, et al. (2000): Phys. Rev. B **61**: 2579.
- Soler J. M., E. Artacho, et al. (2002): Journal of Physics: Condensed Matter **14**: 2745.
- Springborg M. (2000): Methods of Electronic-Structure Calculations. Chishester, Wiley.
- Stratton T. G. et H. Tuller (1987): J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **83**: 1143.
- Subramanian M. A., G. Aravamudan, et al. (1983): Prog. Solid. Stat. Chem. **15**: 55.
- Sulimov V. B., P. Sushko, et al. (2002): Phys. Rev. B **66**: 024108.
- Tetot R. et P. Gerdanian (1985): J. Phys. Chem. Solids **46**: 1131.
- Troullier N. et J. L. Martins (1991): Phys. Rev. B **43**: 1993.
- van Beest B. W. H. et G. J. Kramer (1990): Phys. Rev. Lett. **64**: 1955.
- Wang S. X., L. M. Wang, et al. (1999): Nucl. Instr. and Meth. B **148**: 704.
- Weber W. (2000): Nucl. Instrum. Meth. B **166-167**: 98.
- Weber W. J., R. C. Ewing, et al. (1998): J. Mater. res. **13**: 1434.
- Weber W. J., R. C. Ewing, et al. (1994): J. Mater. res. **9**: 688.
- Wright A. F., C. H. Seager, et al. (2003): J. Appl. Phys. **94**: 2311.
- Yun Wang et G. S. Hwang (2003): Surf. Sci. **542**: 72.
- Ziegler J. F.: SRIM, [www.srim.org](http://www.srim.org)
- Ziegler J. F., J. P. Biersack, et al. (1985): The Stopping and Range of Ions in Solids. New York, Pergamon.
- Zinkle S. J. et C. Kinoshita (1997): J. Nucl. Mater. **251**: 200.

## LISTE DE PUBLICATIONS

### Publications dans des revues avec comités de lecture

- P24 *Point defects in uranium dioxide : ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation*  
M. Freyss, T. Petit et J.-P. Crocombette  
Accepté dans Journal of Nuclear Materials (2005)
- P23 *Ab initio determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum*  
V. Recoules et J.-P. Crocombette  
Accepté dans Physical Review B (2005)
- P22 *XAFS and molecular dynamics study of the structural environment around actinides and network formers in natural minerals analogues of ceramics for nuclear waste storage*  
M. Harfouche, F. Farges, J.-P. Crocombette et A.-M. Flank  
Physica Scripta T115, 928-930 (2005)
- P21 *Molecular dynamic simulation of disorder induced amorphization in pyrochlore*  
A. Chartier, C. Meis, J.-P. Crocombette, W.J. Weber et L.R. Corrales  
Physical Review Letters **94**, 025505 (2005)
- P20 *Neutral self-defects in a silica model: a first-principles study*  
L. Martin-Samos, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, G. Roma, N. Richard, E. Anglada et E. Artacho  
Physical Review B **71**, 014116 (2005)
- P19 *Origin of the oxygen neutral self-defects formation energy distribution in a silica glass*  
L. Martin-Samos, Y. Limoge, N. Richard, J.-P. Crocombette, G. Roma, E. Anglada et E. Artacho  
Europhysics Letters **66**, 680 (2004)
- P18 *Molecular modelling of transmutation fuels and targets*  
T. Petit, M. Freyss, P. Garcia, P. Martin, M. Ripert, J.-P. Crocombette et F. Jollet  
Journal of Nuclear Materials **320**, 1-2, 133-137 (2003)
- P17 *Comment on 'Large swelling and percolation in irradiated zircon'*  
L.R. Corrales, W.J. Weber, A. Chartier, C. Meis et J.-P. Crocombette  
Journal of Physics : Condensed Matter **15**, 6447-6456 (2003)
- P16 *Atomistic modeling of displacement cascades in La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore*  
A. Chartier, C. Meis, J.-P. Crocombette, L. R. Corrales et W.J. Weber  
Physical Review B **67**, 174102 (2003)
- P15 *Molecular Dynamics Simulation of the  $\alpha$ -recoil Nucleus Displacement Cascade in Zirconolite*  
L. Veiller, J.-P. Crocombette et D. Ghaleb  
Journal of Nuclear Materials **306**, 1, 61-72 (2002)



## Liste de publications

- P14 *Ab initio energetics of some fission products (Kr, I, Cs, Sr and He) in uranium dioxide*  
J.-P. Crocombette  
Journal of Nuclear Materials **305**, 29 (2002)
- P13 *Oxygen and vacancies in silver: A density-functional study in the local density and generalized gradient approximations*  
J.-P. Crocombette, H. de Monestrol et F. Willaime  
Physical Review B **66**, 024114 (2002)
- P12 *Study of self-limiting oxydation of silicon nanoclusters by atomistic simulations*  
J. Dalla Torre, J.L. Bocquet, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin et P. Mur  
Journal of Applied Physics **92**, 1084 (2002)
- P11 *Plane wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide*  
J.-P. Crocombette, F. Jollet, L. Thien Nga et T. Petit  
Physical Review B **64**, 104107 (2001)
- P10 *Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium doped zircon*  
J.-P. Crocombette, D. Ghaleb  
Journal of Nuclear Materials **295**, 167 (2001)
- P9 *Bonding and XPS chemical shifts in  $\text{ZrSiO}_4$  vs.  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ : Charge transfer and electrostatic effects*  
M.J. Guittet, J.-P. Crocombette, M. Gautier-Soyer  
Physical Review B **63**, 125117 (2001)
- P8 *Theoretical study of point defects in crystalline zircon*  
J.-P. Crocombette  
Physics and Chemistry of Minerals **27**, 138-143 (1999)
- P7 *Modeling the structure of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ): empirical potentials, ab initio electronic structure*  
J.-P. Crocombette et D. Ghaleb  
Journal of Nuclear Materials **257**, 282-286 (1998)

### ***Publications issues de ma thèse***

- P6 *Influence of the band shapes in the Anderson impurity model*  
F. Jollet, V. Ortiz et J.-P. Crocombette  
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **86**, 83 (1997)
- P5 *Covalency effect on cation 2p X-ray absorption spectroscopy in 3d transition-metal oxides*  
J.-P. Crocombette et F. Jollet  
Journal of Physics: Condensed Matter **8**, 5253 (1996)
- P4 *The importance of the magnetic dipole term in magneto-circular X-ray absorption dichroism for 3d transition metal compounds*  
J.-P. Crocombette, B.T. Thole et F. Jollet

## Liste de publications

- Journal of Physics: Condensed Matter **8**, 4095 (1996)
- P3 *X-ray-absorption spectroscopy at the Fe  $L_{2,3}$  threshold in iron oxides*  
J.-P. Crocombette, M. Pollak, F. Jollet, N. Thromat et M. Gautier-Soyer  
Physical Review B **52**, 3143 (1995)
- P2 *Ti 2p X-ray absorption in titanium dioxides ( $TiO_2$ ): the influence of the cation site environment*  
J.-P. Crocombette et F. Jollet  
Journal of Physics: Condensed Matter **6**, 10811(1994)
- P1 *Site selectivity in  $ZrO_2$ -doped  $Y_2O_3$  evidenced by x-ray absorption spectra calculations*  
J.-P. Crocombette et F. Jollet  
Journal of Physics: Condensed Matter **6**, 8341 (1994)
- Actes de congrès**
- PC7 *Oxygen self-diffusion mechanisms in silica by first-principles*  
L. Martin-Samos, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, G. Roma et N. Richard  
DIMAT (DIffusion in MATerials), juillet 2004, Cracovie  
Defect and Diffusion Forum **237-240**, 115 (2005)
- PC6 *Défauts induits sous irradiation dans les oxydes nucléaires*  
T. Petit, G. Jomard, F. Jollet et J.-P. Crocombette  
"Simulation à l'échelle atomique : de la théorie aux applications industrielles" organisé par la SF2M, Septembre 2001, Autrans.
- PC5 *Molecular dynamics simulation of the  $\alpha$ -recoil nucleus displacement cascade in zirconolite*  
L. Veiller, J.-P. Crocombette, C. Meis et D. Ghaleb  
ICEM'01, "Eighth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation", septembre 2001, Bruges.
- PC4 *Vers la modélisation de cascades de déplacements dans la zirconolite : détermination de potentiels empiriques*  
L. Veiller, J.-P. Crocombette, C. Meis et D. Ghaleb  
Colloque de Métallurgie de l'INSTN, juin 2000, Saclay.  
Journal de Physique IV **11**, 251-258 (2001)
- PC3 *Molecular dynamics simulation of displacement cascades in zircon ( $ZrSiO_4$ )*  
J.-P. Crocombette et D. Ghaleb  
"Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI", sep. 1997, Davos.  
Mater. Res. Soc. Symposium, 101 (1999)
- PC2 *Molecular dynamics simulation of recoil nucleus displacement cascades in zircon*  
J.-P. Crocombette et D. Ghaleb  
"Microstructural Processes in Irradiated Materials", dec. 1998, Boston.  
Mater. Res. Soc. Symposium, 343 (1998)

## Liste de publications

PC1 *Characterization of iron oxides by XAS at the Fe  $L_{2,3}$  and O K edges*

S. Gota, F. Jollet, J.-P. Crocombette, Z.Y. Wu, M. Pollak, N. Thromat, M. Gautier-Soyer et C.R. Natoli

Journal de Physique IV **7**, 507 (1997)

### **Autres publications**

2003 auteur du chapitre "*Cascade Modelling*" dans «Handbook of Materials Modeling», Springer (2005), Ed. Sidney Yip.

## SÉLECTION DE PUBLICATIONS

- P7 *Modeling the structure of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ): empirical potentials, ab initio electronic structure*  
J.-P. Crocombette et D. Ghaleb  
Journal of Nuclear Materials **257**, 282-286 (1998)
- P11 *Plane wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide*  
J.-P. Crocombette, F. Jollet, L. Thien Nga et T. Petit  
Physical Review B **64**, 104107 (2001)
- P14 *Ab initio energetics of some fission products (Kr, I, Cs, Sr and He) in uranium dioxide*  
J.-P. Crocombette  
Journal of Nuclear Materials **305**, 29 (2002)
- P20 *Neutral self-defects in a silica model: a first-principles study*  
L. Martin-Samos, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, G. Roma, N. Richard, E. Anglada et E. Artacho  
Physical Review B **71**, 014116 (2005)
- P10 *Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium doped zircon*  
J.-P. Crocombette, D. Ghaleb  
Journal of Nuclear Materials **295**, 167 (2001)
- P15 *Molecular Dynamics Simulation of the  $\alpha$ -recoil Nucleus Displacement Cascade in Zirconolite*  
L. Veiller, J.-P. Crocombette et D. Ghaleb  
Journal of Nuclear Materials **306**, 1, 61-72 (2002)
- P21 *Molecular dynamic simulation of disorder induced amorphization in pyrochlore*  
A. Chartier, C. Meis, J.-P. Crocombette, W.J. Weber et L.R. Corrales  
Physical Review Letters **94**, 025505 (2005)

## Sélection de publications

**Article P7**

*Modeling the structure of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ): empirical potentials, ab initio electronic structure*

J.P. Crocombette et D. Ghaleb

Journal of Nuclear Materials **257**, 282-286 (1998)



ELSEVIER

Journal of Nuclear Materials 257 (1998) 282–286

---

**journal of  
nuclear  
materials**


---

# Modeling the structure of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ): empirical potentials, ab initio electronic structure

Jean-Paul Crocombette<sup>a,\*</sup>, Dominique Ghaleb<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), CEREM, Section de Recherches de Métallurgie Physique, CEA/Saclay, F-91191 Gif sur Yvette, France

<sup>b</sup> Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), Rhône Valley Research Center, BP 171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France

Received 13 March 1998; accepted 9 June 1998

## Abstract

In this paper the ability of two complementary simulation approaches to reproduce the structure of crystalline zircon is assessed. The first approach based on Born–Mayer–Huggins empirical potential reproduces within 5% the characteristics of each of the zircon phases, but not their relative stability. The second one, namely ab initio electronic structure calculations, reproduces with better than 1% agreement the structural properties of zircon. The relative stability of the phases is correctly simulated as well. © 1998 Published by Elsevier Science B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Zircon has raised considerable interest in the nuclear industry and in geological circles, as one of the new crystalline matrices currently investigated for the disposal of long-lived actinides – notably in US, where it is being considered for disposal of weapons-grade plutonium [1]. Zircon is an extremely durable and resistant material with the added capability of accommodating a large quantity of actinides, which are substituted for zirconium atoms. Its structure and behavior under irradiation have been investigated in many experimental studies [2,3].

A theoretical approach to the problems raised by this oxide as a disposal medium from the standpoint of material science requires several complementary methods. Either empirical potentials or ab initio electronic structure methods may be used, depending on the physical phenomenon. Irradiation effects involving a very large number of atoms can only be studied by classical methods such as molecular dynamics, for example, while only a detailed study of the electronic structure can accurately describe the dopant charge state and the structural modifications induced by doping.

In order to determine the validity ranges of these two approaches to atomistic modeling for zircon, we have examined their capability to reproduce the structure of zircon as observed experimentally.

## 2. Structure

Zircon comprises an arrangement of  $\text{SiO}_4$  tetrahedrons and  $\text{ZrO}_8$  dodecahedrons. Two different arrangements corresponding to two distinct phases are observed depending on the pressure. In neither phase are the  $\text{SiO}_4$  tetrahedrons interlinked. The structure of zircon thus resembles that of garnet [4]. In the low-pressure phase the Bravais lattice is tetragonal body-centered with a 12-atom cell. The space group is  $I_{41/a} (D_{4h}^{19})$ . Zircon is the prototype of a mineral family with the same structure. The high-pressure phase exhibits a scheelite structure; the Bravais lattice is also tetragonal body-centered, with the same number of atoms as in the low-pressure lattice. The space group is  $I_{41/a} (D_{4h}^6)$  [5].

The high-pressure phase occupies some 10% less volume than the low-pressure phase. The phase transition has been observed experimentally by applying hydrostatic pressure at various temperatures between 300 and 1000 K [6,7] and under the effect of shock

\* Corresponding author. E-mail: jpcrocombette@cea.fr.

Table 1

Interatomic distances and angles calculated from empirical potentials compared to experimental values (in parentheses)

	Si–O distance	Zr–O distance	O–Si–O angle
Low pressure	1.59 Å (1.62)	2.16 Å (2.13) 2.36 Å (2.27)	101° (97°) 113° (116°)
High pressure	1.63 Å (1.65)	2.18 Å (2.13) 2.27 Å (2.26)	105°(101°) 112° (114°)

experiment [8]. The hydrostatic pressure measured at the transition point ranges from 10 to 20 GPa.

### 3. Empirical potentials

The empirical potentials used in this study are Born–Mayer–Huggins (BMH) potentials corresponding to the following formula:

$$\phi(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij} - \sigma_i - \sigma_j}{\rho_{ij}}\right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}.$$

In order to assess the applicability of these potentials to zircon, we investigated the stability of both phases using molecular dynamics and the structure obtained by rapid quenching. The study considered groups of 5184 atoms containing 432 tetragonal body-centered cells of 12 atoms each. The parameters were assigned the numeric values determined by Delaue and Ghaleb [9] in their study of glasses, except for  $\sigma_{Zr}$ . The parameters associated with silicon and oxygen ions are well known.

The  $\sigma_{Zr}$  parameter was adjusted through repeated quick quenching of the experimental low-pressure zircon structure. An additional requirement was that the molecular dynamic calculations at a ‘reasonable’ temperature – i.e. below the temperature (about 1750 K) at which the material decomposes to form  $ZrO_2$  and  $SiO_2$  – preserve the crystalline structural properties. The repulsion around the zirconium ions was therefore diminished by reducing the  $\sigma_{Zr}$  parameter value from 1.45 to 1.31.

The interatomic distances and angles obtained by fast quenching of the experimental structure are indicated in Table 1, where it may be noted that the Zr–O distances are overestimated and the Si–O distances underestimated. The calculated O–Si–O angles are closer to those of an ideal tetrahedron (109°) than the experimentally observed angles.

Moreover, regardless of the simulation temperature between 300 and 1750 K, structural amorphization was not observed at the simulation time scale ( $4 \times 10^{-12}$  s). However, when the repulsion value was diminished around the Zr ions, amorphization occurred quickly irrespective of the temperature. Maintaining the crystalline structure at high temperatures thus required the use of parameter values that slightly overestimate the Zr–O distances (Table 1).

After optimizing the parameter values as above, the crystal energy was calculated for different elementary cell volumes. The zero-pressure equilibrium volume corresponding to the minimum point on the calculated energy/volume curves (Fig. 1) is indicated for both phases in Table 2. As atmospheric pressure is very near zero compared with the phase transition pressure, the calculated zero-pressure equilibrium volumes can be compared with the experimental ambient-pressure volumes; the resulting agreement was satisfactory for both phases.

The bulk modulus determined using Murnaghan’s formula [10] is indicated in Table 2 for the low-pressure phase; the value is relatively consistent with the experimental finding.

The relative positions of the two calculated energy/volume curves indicate that the denser scheelite phase is more stable at ambient and higher pressures. Experimentally, however, this phase is stable only at pressures exceeding 10–20 GPa; the relative stability of the two phases is thus not reproduced.

### 4. Ab initio electronic structure

These calculations were performed from the standpoint of density functional theory in the local density approximation (DFT-LDA) [11]. In this formalism, the electronic Hamiltonian comprises the interaction between electrons and nuclei, the (classical) Coulomb interaction between electrons, and their (quantum) exchange and correlation interactions calculated approximately as a function of the local electronic density. We used the Ceperley–Alder exchange and correlation function [12]. Among the various DFT-LDA calculation procedures we chose to use the plane wave method, which easily yields the forces acting on the atoms after calculating the electronic wave functions. The calculations were performed using the plane wave self-consistent field (PWSCF) code in collaboration with the European Center for Atomic and Molecular Computations (CECAM<sup>1</sup>).

Pseudopotentials were required for silicon, oxygen and zirconium in order to deal properly with zircon. We used the pseudopotential generated by Car [13] for sili-

<sup>1</sup> Centre Européen de Calculs Atomiques et Moléculaires



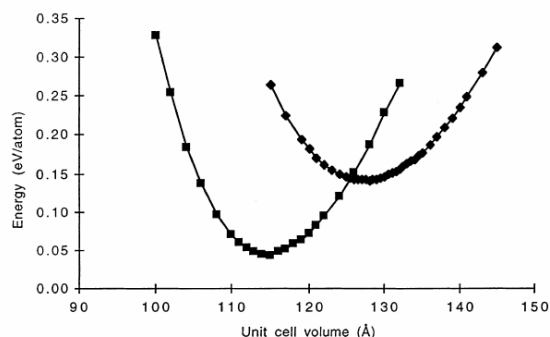


Fig. 1. Energy/volume curves calculated from empirical potentials (diamonds and squares correspond to low-pressure and high-pressure phases, respectively).

con, and the Trouillier–Martins (TM) pseudopotential [14] obtained by Vast [15] for oxygen.

The problem was more difficult for zirconium. In order to determine the appropriate pseudopotential we tested various metallic zirconium and zircon structures. Pure zirconium crystallizes into three different structures: hexagonal compact (hcp),  $\omega$  and body-centered cubic (bcc). The stable phase at atmospheric pressure is the hcp phase, with a volume of  $22.3 \text{ Å}^3$  per atom. As the pressure increases, the  $\omega$  phase forms at about 2 GPa, and the bcc phase at about 30 GPa. According to a detailed ab initio study of these three phases [16], the energy differences between them are extremely slight; at ambient pressure the authors indicate 0.2 mRyd (2.7 meV) per atom between the hcp and  $\omega$  phases, and about 10 mRyd (0.1 eV) per atom between the hcp and bcc phases.

The electronic configuration of an isolated zirconium atom is  $[\text{Kr}]4d^25s^2$ . The pseudopotentials taken from the Bachelet–Hamman–Schlüter (BHS) tables [17] yielded equilibrium volumes 20% greater than the experimental values for both metallic zirconium and zircon. This was also the case for all pseudopotentials based on the 4d, 5s and 5p orbitals that we tested, including those allowing for the effects of partial core correction [18].

Considering the 4s and 4p orbitals in the zirconium valence states provided much better results. We used a TM pseudopotential calculated from the  $\text{Zr}^{2+}$  ion in the  $([\text{Ar}]3d^{10})4s^24p^64d^2$  configuration with cutoff radii of 1.35 (4s orbital), 1.45 (4p) and 1.55 (4d) provided by Giannozzi [19].

Generally satisfactory results were obtained with metallic zirconium. The calculated equilibrium volumes ( $21.5 \text{ Å}^3$  for the hcp and  $\omega$  phases and  $20 \text{ Å}^3$  for the bcc phase) were consistent with other experimental and calculated values [16], although the relative phase stability was not accurately reproduced: at zero pressure the order of increasing stability was  $\omega \rightarrow \text{hcp} \rightarrow \text{bcc}$  (the order of the first two phases was reversed). However, considering the slight energy difference (some 2.7 meV per atom between the  $\omega$  and hcp phases) these results were sufficient to warrant testing this pseudopotential on zircon.

For zircon, the calculations were performed on 12-atom elementary cells, using six  $k$  points determined by the Monkhorst–Pack method [20] to sample the irreducible Brillouin zone. The cutoff energy was 95 Ryd (the 4s and 4p orbitals are very sharp, and require a high cutoff value). The calculated energy/volume curves are shown in Fig. 2; the equilibrium volumes and the bulk modulus of the low-pressure phase (Table 3) were in excellent agreement with the experimental findings, and the relative stability of the phases was correctly reproduced in this case. The calculated phase transition pressure of 5 GPa was in satisfactory agreement with the measured values of about 10 GPa.

As the plane wave method is capable of calculating the forces exerted on the atoms, we were able to optimize the elementary cell arrangement by minimizing the total system energy according to the atom positions in the cell. The results (Table 4) once again demonstrate very good agreement between the theoretical and experimental findings.

## 5. Discussion

The empirical potential model yields satisfactory results for each of the isolated phases. The interatomic distances and angles are satisfactorily accounted for, as are the equilibrium volumes at atmospheric pressure. The resulting structures are stable from a molecular dynamic standpoint. The energy/volume curves for each phase provide very satisfactory equilibrium volume and low-pressure bulk modulus values for calculations using empirical parameters. However, the BMH potentials introduce a very significant error on the relative stability of the two phases. This predictive error may be analyzed by considering the Si–O–Si angles of the  $\text{SiO}_4$  tetrahe-

Table 2

Equilibrium volumes and bulk modulus: empirical potentials versus experimental values

Low-pressure equilibrium volume	High-pressure equilibrium volume	Low-pressure bulk modulus
$127 \text{ Å}^3$ (130)	$115 \text{ Å}^3$ (116)	167 GPa (225)

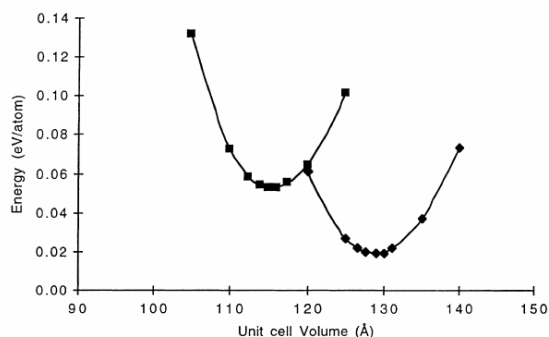


Fig. 2. Energy/volume curves calculated ab initio (diamonds and squares correspond to low-pressure and high-pressure phases, respectively).

drons. Experimentally, the tetrahedrons are distorted: the O–Si–O angles tend to deviate from the ideal value of  $109^\circ$ . As noted in Table 3, the BMH potentials tend to minimize the distortion; this is logical, as the BMH potentials favor the most symmetric possible configuration for an isolated tetrahedron. For the two zircon phases, the low-pressure tetrahedrons show greater distortion than those of the high-pressure phase; not unexpectedly, therefore, the scheelite phase (with the most symmetrical tetrahedrons) is artificially stabilized by the BMH potentials compared with the zircon phase. This error cannot be corrected by assigning an empirical three-body term to the silicon atoms, as this term is added to favor a symmetrical arrangement of the  $\text{SiO}_4$  tetrahedron. The result would be the opposite of the desired effect, as the symmetrical tetrahedrons are already favored by the potentials used.

Very satisfactory results – much better than with empirical potentials – were obtained with ab initio electronic structure simulations. The relative phase stability was correctly reproduced, and the predicted phase transition pressure was in satisfactory agreement with the measured value. The interatomic angles and distances are reproduced with better than 1% precision, compared

with 5% for empirical potentials. Note that the 4s and 4p electrons must be taken into account in the zirconium valence states, increasing the number of electrons in the calculations from 4 to 12 per zirconium atom. In addition, the cutoff energy must be increased since the 4s and 4p orbitals are much sharper than the outer zirconium orbitals. These two factors severely penalize the run time, making it illusory to consider more than twenty or thirty atoms with currently generation of computers. Allowance for a larger number of atoms would require the use of pseudopotentials involving fewer plane waves, such as ultrasoft pseudopotentials [21].

## 6. Conclusions

The validity domain of BMH empirical potentials was delimited for crystalline zircon, and the interatomic distances and angles were reproduced within 5%. The properties of each of the individual phases were correctly reproduced, but not their relative stability. Nevertheless, in view of the satisfactory reproduction of the interatomic and angular distances as well as equilibrium volumes, we consider that these potentials can be used for molecular dynamics simulations of this material to investigate its behavior under the effect of  $\alpha$  decay [22]. The wrong relative stability of the two crystalline phases should not be a problem in this case as it is known from experiment that the scheelite is not involved in the  $\alpha$  decay induced amorphisation process. Moreover we have checked that the amorphized material has a higher energy than the crystalline one, the energy difference being in agreement with experimental results (see Ref. [22] for details).

Ab initio calculations accurately reproduce the structural properties of zircon, with better than 1% agreement on the interatomic distances and angles. The relative stability of the phases is correctly simulated as well. The 4s and 4p semi-core states were found to be important in the electronic structure of zirconium compounds.

Table 3

Equilibrium volumes and bulk modulus: calculated ab initio versus experimental values

Low-pressure equilibrium volume	High-pressure equilibrium volume	Transition pressure	Low-pressure bulk modulus
$129 \text{ \AA}^3$ (130)	$116 \text{ \AA}^3$ (116)	5G Pa (10)	245 GPa (225)

Table 4

Interatomic distances and angles calculated from ab initio electronic structure compared to experimental values (in parentheses)

	Si O distance	Zr O distance	O Si O angle
Low pressure	$1.63 \text{ \AA}$ (1.62)	$2.11 \text{ \AA}$ (2.13) $2.26 \text{ \AA}$ (2.27)	$96^\circ$ ( $97^\circ$ ) $117^\circ$ ( $116^\circ$ )
High pressure	$1.63 \text{ \AA}$ (1.65)	$2.18 \text{ \AA}$ (2.13) $2.27 \text{ \AA}$ (2.26)	$102^\circ$ ( $101^\circ$ ) $113^\circ$ ( $114^\circ$ )

With this background, we can now begin an investigation of point defects in the zircon lattice, such as the substitution of a plutonium ion for a zirconium ion, or the existence of an oxygen vacancy.

## Acknowledgements

The authors are grateful to Dr Jean-Marc Delaye for providing the molecular dynamics simulation code and for many helpful discussions.

## References

- [1] R.C. Ewing, W. Lutze, W.J. Weber, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 243.
- [2] W.J. Weber, R.C. Ewing, L. Wang, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 688.
- [3] L.W. Hobbs, F.W. Clinard Jr., S.J. Zinkle, R.C. Ewing, *J. Nucl. Mater.* 216 (1994) 291.
- [4] K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe, *Am. Mineral.* 56 (1971) 782.
- [5] K. Kusaba, T. Yagi, M. Kikuchi, Y. Syono, *J. Phys. Chem. Solids* 47 (7) (1986) 675.
- [6] A.F. Reid, A.E. Ringwood, *Earth Planet. Sci. Lett.* 6 (1969) 205.
- [7] E. Knittle, Q. Williams, *Am. Mineral.* 78 (1993) 245.
- [8] K. Kusaba, Y. Syono, M. Kikuchi, K. Fukuoaka, *Earth Planet. Sci. Lett.* 72 (1985) 433.
- [9] J.M. Delaye, D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.* 244 (1997) 22.
- [10] F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 244 (1945).
- [11] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University, Oxford, 1989.
- [12] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [13] R. Car, unpublished.
- [14] N. Trouillier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
- [15] N. Vast, private communication.
- [16] R. Ahuja, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 16269.
- [17] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [18] S.G. Louie, S. Froyen, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 1738.
- [19] P. Giannozzi, private communication.
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [21] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [22] J.P. Crocombette, D. Ghaleb, in: Ian G. McKinley, Charles McCombie (Eds.), *Mater. Res. Soc. Symp. Proceedings*, vol. 506.

## **Article P11**

*Plane wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide*

J.P. Crocombette, F. Jollet, L. Thien Nga et T. Petit

Physical Review B **64**, 104107 (2001)

## Plane-wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide

J. P. Crocombette,<sup>1,\*</sup> F. Jollet,<sup>2</sup> L. Thien Nga,<sup>2</sup> and T. Petit<sup>3</sup><sup>1</sup>*Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA Saclay, 91191 Gif/Yvette cedex, France*<sup>2</sup>*CEA, Centre d'Etudes de Bruyères le Châtel, BP 12, 91680 Bruyères le Châtel, France*<sup>3</sup>*CEA, Direction des Réacteurs Nucléaires, Département d'Etudes des Combustibles, Service d'Etudes et de Simulation du Comportement du Combustibles, Centre d'Etudes de Cadarache, 13108 St. Paul Lez Durance Cedex, France*

(Received 27 October 2000; revised manuscript received 27 March 2001; published 23 August 2001)

A study on uranium and oxygen point defects in uranium dioxide using the *ab initio* plane-wave pseudopotential method in the local density approximation of the density functional theoretical framework is presented. Norm conserving pseudopotentials are used to describe oxygen and uranium atoms. The uranium pseudopotential is specifically described. Its validity is ascertained thanks to a detailed structural study of uranium dioxide and of three phases of metallic uranium (fcc, bcc, and  $\alpha$  phase). The free energies of formation of both intrinsic (Frenkel pairs and Schottky defect) and extrinsic (single vacancies or interstitials) defects are calculated. The obtained values form a reliable set of numerical data that are analyzed in the framework of the point defect model which is commonly used to assess defect concentrations in uranium dioxide and their variation with stoichiometry. From the obtained results, the ability of the point defect model to accurately reproduce defect concentrations in uranium dioxide is discussed.

DOI: 10.1103/PhysRevB.64.104107

PACS number(s): 61.50.Ah, 61.72.Bb, 61.72.Ji

## I. INTRODUCTION

Uranium dioxide is a key material for nuclear industry. It is indeed the usual fuel for pressurized water reactors. In operation in power plants or in the context of direct disposal of spent fuel, a clear understanding of its thermomechanical, structural, and kinetical properties is very important. Point defects are of major importance for these properties especially under irradiation. From the theoretical point of view, point defect formation energies have been calculated mainly using empirical potentials.<sup>1-3</sup> To our knowledge only one *ab initio* electronic structure study has been published on that subject.<sup>4</sup> In that study, the linear muffin tin orbital method in the atomic sphere approximation LMTO-ASA was used in the framework of density functional theory in the local density approximation DFT-LDA. In the present work we study point defects in uranium dioxide in the same framework using the plane-wave pseudopotential approach. This approach is very well suited for point defect studies as it can deal with inhomogeneities of atomic density such as the one introduced by point defects and allows to include structural relaxation around defects.<sup>5</sup> Up to now it has not been applied to actinides compounds, for which obtaining a good pseudopotential was a difficult prerequisite. We thus had to generate a pseudopotential to describe the uranium element.

In the first part of the paper the characteristics of this pseudopotential are described and its ability to reproduce the different phases of metallic uranium and that of  $\text{UO}_2$  is presented. A special attention has been paid to the  $\alpha$  phase of uranium which is the stable one at ambient conditions.  $\text{U-}\alpha$  phase is base centered orthorhombic with two atoms per unit cell. One thus has the delicate task to optimize three structural parameters besides the equilibrium volume:  $b/a$ ,  $c/a$ , and the internal parameter  $y$ . Based on the experimental observation<sup>6</sup> that the  $y$  and  $b/a$  parameters do not vary with pressure, the formerly published calculations optimize  $a$  and  $c/a$  only.

In the second part we tackle the study of isolated point defects in  $\text{UO}_2$ . Interstitials and vacancies of uranium and oxygen are considered. The atomic configurations around the point defects are calculated using the supercell method. From the calculated energies of the supercells we deduce the formation energies of intrinsic point defects: Frenkel pairs and Schottky defect. The free energies of formation of the extrinsic point defects (single vacancy or interstitial) are expressed as a function of the oxygen chemical potential (or outer dioxygen pressure). The obtained values are then analyzed using the point defect model which is of common use to assess the concentrations of defects in uranium dioxide and their variations with stoichiometry. From both the obtained results and recent experimental data, the ability of the point defect model to accurately reproduce defect concentrations in uranium dioxide is discussed.

## II. GENERATION AND VALIDATION OF THE URANIUM PSEUDOPOTENTIAL

## A. Generation of the pseudopotential

Uranium pseudopotential has been generated in the DFT-LDA framework using Perdew and Zunger<sup>7</sup> functional for the exchange-correlation term. The same functional has been used in all subsequent calculations. We employed the Troullier-Martins<sup>8</sup> method to generate the norm conserving pseudopotential. The electronic configuration of atomic uranium is  $6s^2 6p^6 6d^1 5f^3 7s^2$ . The pseudopotential has been obtained from an ionized electronic configuration:  $6s^2 6p^6 6d^1 5f^3 7s^0$  with cutoff radii equal to 1.26 atomic units (a.u.), 1.52 a.u., 2.20 a.u., and 1.26 a.u. for  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , and  $f$  angular momentum. The pseudopotential electronic levels deviate from the scalar relativistic all electron ones by less than 0.05 eV except for the  $7s$  level where the deviation is 0.3 eV. The  $p$  component of the pseudopotential has been chosen as the local potential and a Kleinman-Bylander<sup>9</sup> form has been used.

TABLE I. Convergence of the uranium total energy per atom as a function of the cutoff energy  $E_c$  for the fcc (28  $k$  points), bcc (70  $k$  points), and  $\alpha$  (64  $k$  points) phases.

$E_c$ (Ry)	120	140	160	180
$E_\alpha$ (Ry)	-103.00476	-103.01960	-103.02482	-103.02600
$E_{\text{bcc}}$ (Ry)	-102.99384	-103.00821	-103.01332	-103.01451
$E_{\text{fcc}}$ (Ry)	-102.98921	-103.00377	-103.00889	-103.01011
$E_{\text{fcc}} - E_\alpha$ (Ry)	0.01555	0.01583	0.01593	0.01589
$E_{\text{bcc}} - E_\alpha$ (Ry)	0.01092	0.01139	0.01150	0.01149

All the calculations dealing with metallic uranium have been made with the ABINIT<sup>10</sup> code, that is based on pseudopotentials and plane waves. It relies on an efficient fast Fourier transform algorithm<sup>11</sup> for the conversion of wave functions between real and reciprocal spaces, on the adaptation to a fixed potential of the band by band conjugate gradients method<sup>12</sup> and on a potential-based conjugate gradient algorithm for the determination of the self-consistent potential.<sup>13</sup>

#### B. Validation of the pseudopotential on uranium phases: bcc, fcc, and $\alpha$

In the calculations on metallic uranium, a Gaussian smearing of 0.02 ryd has been applied for the integrations in the Brillouin zone. The convergence of total energy with the number of  $k$  points in the irreducible Brillouin zone (IBZ) has been tested for each phase. The obtained accuracy is better than  $4.10^{-4}$  ryd for 28  $k$  points in the fcc phase, 70  $k$  points in the bcc phase and 64  $k$  points in the  $\alpha$  phase. In Table I the convergence with cutoff energy ( $E_c$ ) for each phase and the energy difference with the  $\alpha$  phase are indicated. The total energy converges at 1.2 mryd for  $E_c = 180$  ryd. However, it can be seen that differences in energy between the phases are converged within 0.4 mryd at  $E_c = 120$  ryd. Moreover, we checked that the equilibrium volume ( $V_0$ ) and the bulk modulus ( $B_0$ ) of the fcc phase were converged at 120 ryd. Therefore, the comparison between the three phases has been made at  $E_c = 120$  ryd. Calculated equilibrium volumes and bulk moduli are given in Table II. We have verified that a FP-LMTO (full potential linear muffin tin orbitals) calculation gives the same results for the fcc phase. Moreover, these results are in very good agreement with the one of a LDA full potential linear augmented plane-wave (FLAPW) calculation.<sup>14</sup> This agreement validates our pseudopotential. Furthermore the  $\alpha$  phase is found to be the stable one in agreement with experimental facts (see Fig. 1).

#### C. Structural study of the $U$ - $\alpha$ phase

To our knowledge, no complete study of the fully relaxed structure of uranium  $\alpha$  phase has been carried out up to now. This is due to the relative complexity of this structure which needs four structural parameters to be described.  $\alpha$  phase is of the base centered orthorhombic type with two atoms per unit cell. Atomic positions are  $(y, -y, -1/4)$  and  $(-y, y, 1/4)$  in units of the Bravais lattice vectors defined by  $(a/2, -b/2, 0)$ ,  $(a/2, b/2, 0)$  and  $(0, 0, c)$  in the basis of conventional unit cell vectors. One thus has to determine  $a$ ,  $b/a$ ,  $c/a$ , and  $y$  to fully describe the unit cell.

Experimentally, at room temperature, the parameters are<sup>15</sup>  $a = 5.39$  a.u.,  $b/a = 2.06$ ,  $c/a = 1.73$ , and  $y = 0.105$ . The equilibrium volume is  $V_0 = 138.9$  a.u.<sup>3</sup> Ref. (16).

We calculated the energy-volume curve of the  $\alpha$  phase by fully relaxing the structure at constant volume for each point (Fig. 1). From a Birch-Murnaghan fit of this curve one gets  $V_0 = 128.1$  a.u. and  $B_0 = 188$  GPa. These values are very close to the one obtained with FLAPW<sup>14</sup> but are quite different from experimental values.<sup>16,17</sup> This discrepancy is caused by the limitations of the LDA approximation which underestimates the equilibrium volume and overestimates the bulk modulus. A calculation in the general gradient approximation (GGA) is currently under progress.

To obtain a very good convergence on forces and stress, the four structural parameters have been optimized in a calculation with a constant number of plane waves corresponding to a cutoff energy of about 180 ryd. The atomic volume is then found to be 127.8 a.u.<sup>3</sup> (corresponding to  $a = 5.30$  a.u.) and the bulk modulus is 182 GPa. The values we obtain for  $c/a$  (1.767) and  $y$  (0.107) are very close to the experimental results and to the published calculations, while the  $b/a$  value (1.939) is much too small (see Table III). This last point never came up from the previous calculations as this ratio was kept constant. Besides, the conclusions of the experimental study<sup>6</sup> are quite vague. Indeed the variation of  $b/a$  and  $y$  with pressure are estimated to be smaller than 2%

TABLE II. Equilibrium volumes ( $V_0$  in a.u.<sup>3</sup>) and bulk moduli (in GPa) for the U-fcc, U-bcc, and U- $\alpha$  phases obtained with our plane-wave calculations (PW) compared to FLAPW and experimental results.

	fcc phase		bcc phase		$\alpha$ phase	
	$V_0$	$B_0$	$V_0$	$B_0$	$V_0$	$B_0$
PW (120 ryd)	134.3	154	128.6	170	128.1	188
FLAPW (Ref. 14)	136.5	148			127.9	176
Expt.					138.9 (Ref. 16)	135.5 (Ref. 17)

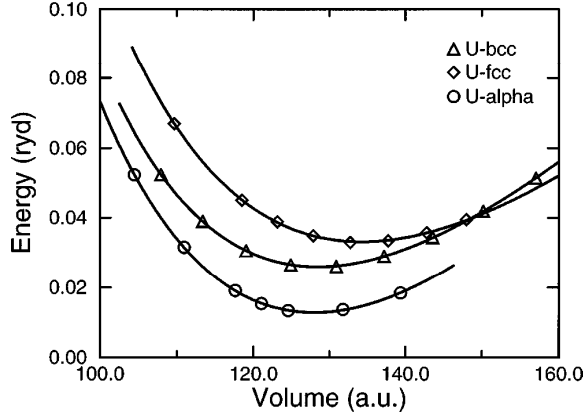


FIG. 1. Variation of the energy of metallic uranium as a function of the atomic volume.

and 5%, respectively. Such variations are claimed to be small and therefore negligible while the  $c/a$  variation, regarded as large, is measured to be 3.4% over the same pressure range (see Fig. 2).

#### D. Structural study of uranium dioxide

We have tested the ability of the uranium pseudopotential to reproduce the bulk properties of uranium dioxide  $\text{UO}_2$ . Uranium dioxide exhibits the fluorite structure, space group  $Fm\bar{3}m$ . There is one formula per unit cell. Uranium atoms form a face centered cubic network, all tetrahedral sites of which are occupied by oxygen atoms. In other words, oxygen atoms form a simple cubic network, half of the cubes (chosen so that they do not share any faces) have in their center a uranium atom. A Troullier-Martins<sup>8</sup> pseudopotential is used to represent oxygen atoms. This pseudopotential has already been used in a former study on zircon.<sup>18</sup> All the calculations on uranium dioxide have been carried out with the PWSCF code. We checked on some test cases that the results obtained with PWSCF and ABINIT codes are extremely close to each other.

We obtain a metallic state for  $\text{UO}_2$  while it is experimentally an insulator. It is indeed known that density of states calculations made in the local density approximation lead to a metallic state for  $\text{UO}_2$ .<sup>19–24</sup> This inability of LDA to reproduce the insulating nature of  $\text{UO}_2$  is due to an inaccurate description of electronic correlations and especially of the localized character of uranium  $f$  electrons. Using GGA approximation instead of LDA would not restore the insulating character of uranium dioxide as strictly beyond LDA meth-

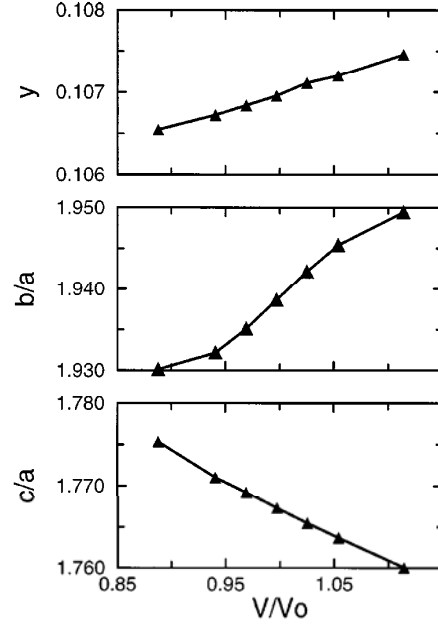


FIG. 2. Variation of  $c/a$ ,  $b/a$ , and  $y$  parameters as a function of volume. The volume is normalized to calculated equilibrium volume  $V_0$ .

ods, such as LDA+U,<sup>25</sup> are needed to reproduce correctly the electronic characteristics of  $\text{UO}_2$ .<sup>26,23</sup> As we obtained a metallic state we had to use a sampling grid of the Brillouin zone that contains many  $k$  points. The convergence with the number of  $k$  points (generated following the Monkhorst and Pack scheme)<sup>27</sup> is given in Table IV. Structural results are given for a  $5^3k$  point grid which has 10 points in the IBZ. A Gaussian spreading of 0.02 ryd is applied. The convergence of the total energy of the  $\text{UO}_2$  unit cell with the energy cutoff is given in Table V. For a cutoff of 120 ryd, the variation of energy with volume is given in Fig. 3. From this curve, thanks to a Birch-Murnaghan fit one gets the characteristics indicated in Table VI. One can see that our calculated equilibrium unit cell parameter and bulk modulus are in very good agreement with the results of other LDA calculations based on the all electron LMTO-ASA method.<sup>22,23</sup> The agreement between our pseudopotential calculation and the all electron results proves the validity of our pseudopotential of uranium and its ability to reproduce correctly the properties of  $\text{UO}_2$  at the LDA level. Compared to experiments, LDA results are quite correct, the unit cell parameter being 4% too small compared to experiments. We obtain an enthalpy of formation of uranium dioxide from  $\alpha$ -uranium and dioxygen of 1058 kJ/mol, which is close from the experi-

TABLE III. Structural study of the U- $\alpha$  phase. Equilibrium volumes ( $V_0$  in a.u.<sup>3</sup>), cell parameter ( $a$  in a.u.), internal parameters ( $b/a$ ,  $c/a$ , and  $y$ ), and bulk modulus ( $B_0$  in GPa) for the U- $\alpha$  phases obtained with our plane wave-calculations (PW) using a constant number of plane waves corresponding to a cutoff of about 180 ryd compared to experimental results.

	$V_0$	$a$	$b/a$	$c/a$	$y$	$B_0$
PW (180 ryd)	127.8	5.30	1.939	1.767	0.107	182
Expt.	138.9 (Ref. 16)	5.39 (Ref. 16)	2.06 (Ref. 15)	1.73 (Ref. 15)	0.105 (Ref. 15)	135.5 (Ref. 17)



TABLE IV. Convergence of the total energy  $E$  per structural unit as a function of the number of  $k$  points for  $\text{UO}_2$  fluorite structure. In the first line: number of  $k$  points in the Brillouin zone and in the irreducible part of it (between brackets).

Nb of pts	1 <sup>3</sup> (1)	2 <sup>3</sup> (2)	3 <sup>3</sup> (4)	4 <sup>3</sup> (10)	5 <sup>3</sup> (10)	6 <sup>3</sup> (28)
$E$ (ryd)	-107.67864	-107.32347	-107.31688	-107.32083	-107.31997	-107.32099

mental value [1085 kJ/mol (Ref. 28)]. The discrepancy between experimental and calculated values is a bit larger than what one usually obtains in LDA *ab initio* calculations. It comes partly from the inadequacies of LDA in reproducing the electronic structure of  $\text{UO}_2$ . Using the LDA+U method<sup>23</sup> would partially fill the gap between the calculated and experimental values, the cell parameter being only 2% too small. However, the agreement obtained at the LDA level proves good enough to warrant the relevance of LDA studies of structural properties of uranium dioxide, such as the one on point defects that we present in the following.

### III. POINT DEFECTS IN $\text{UO}_2$

#### A. Point defects configurations

We deal in the following with point defects of  $\text{UO}_2$ . Isolated vacancies and interstitials of uranium and oxygen have been considered. The study is restricted to neutral defects. We have set aside the important question of the charge state of the defects in  $\text{UO}_2$  which has been tackled in former studies using empirical potentials.<sup>1-3</sup> Indeed in the framework of electronic structure methods the charge states of the defects in an insulating material is discussed in terms of the chemical potential of the electrons, i.e., the position of the Fermi level in the insulating gap.<sup>29</sup> Unfortunately, our LDA model of uranium dioxide produces a metallic compound so it is not possible with it to deal with any charged defect. Beyond the discrepancies that may be introduced in our calculated energies and configurations by the error made on the electronic structure, this inability to deal with charged defects turns out to be the main drawback of not using beyond LDA methods. However studying neutral defects is still of great interest as the energy differences between the different charge states of the defects should be negligible compared to the differences between the energies of different kind of defects.

The supercell method has been used. It contains 24 atoms and is made of the repetition, over one of the three axes, of the 12 atom conventional unit cell. The unit cell parameter of this conventional cell has been fixed to 5.24 Å which is the calculated equilibrium value for the bulk. Because of computer limitations, it proved impossible to deal with a cell containing more than 24 atoms. However, in a previous study, Petit *et al.*<sup>4</sup> showed that the size of the supercell has little influence on the calculated energies at least in the unrelaxed configurations. The expected imprecision is of the

order of 0.02 eV. The cutoff energy has been kept to 120 ryd. A study of the convergence of the total energy with the size of the  $k$ -point mesh and the Gaussian spreading lead us to choose a spreading width of 0.025 ryd for a  $k$ -point grid of the Monkhorst and Pack<sup>27</sup> type containing 4<sup>3</sup> points. In the defect free supercell it amounts to 6  $k$  points in the IBZ. The expected imprecision due to the  $k$  point grid is about 0.05 eV for total energies. Thus the imprecision on total energies due to the limitations in cutoff energy, supercell size and  $k$  point sampling should not be larger than 0.1 eV. The imprecision on formation energies should be smaller as they involve total energy differences.

A specific cell has been built for each type of point defect. To insert a vacancy one simply has to remove an atom of the chosen type from the cell. On the other hand, a choice should be made to insert an interstitial. The uranium interstitial has been put in the center of an empty oxygen cube. For what concerns the oxygen interstitial three distinct insertion sites have been considered: the center of an empty oxygen cube (position  $\text{O}^\circ$ ) and the two positions ( $\text{O}'$  and  $\text{O}''$ ) identified by Willis<sup>30</sup> (using neutron diffraction) as being probable positions for the oxygen interstitials. The  $\text{O}'$  position is half way from an octahedral site (center of an  $\text{O}_8$  cube) and from the line joining two adjacent oxygen atoms. The  $\text{O}''$  position lies in the middle of the line joining the octahedral site and a summit of the  $\text{O}_8$  cube. It should be noted that for these last two positions ( $\text{O}'$  and  $\text{O}''$ ), the number of  $k$  points in the IBZ raises from 6 to 10 and 20, respectively.

#### Atomic relaxation

The energy of the cells have been calculated at fixed atomic positions. Then, as the plane-waves method allows the calculation of forces acting on the atoms, the relaxed atomic configurations have been calculated thanks to a conjugate gradient algorithm. The calculation was carried out until the sum of the forces moduli became smaller than  $4.0 \times 10^{-2}$  ryd/bohr which corresponds to  $1.7 \times 10^{-3}$  ryd/bohr per atom. To estimate the order of magnitude of the imprecision associated with these residual forces, one can associate to them a temperature. Let us consider an atom of mass  $m$ , oscillating harmonically at the frequency  $\nu$  around its equilibrium position. If the point of maximum potential energy (of the order of  $1/2 * k_b T$ ) in the oscillation corresponds to a force  $F$  one has

TABLE V. Convergence of the total energy  $E$  per structural unit as a function of energy cutoff  $E_c$  for  $\text{UO}_2$  fluorite structure (5<sup>3</sup>  $k$  points).

$E_c$ (ryd)	80	100	120	140	160	180
$E$ (ryd)	-107.09887	-107.27191	-107.31997	-107.33535	-107.34056	-107.34180



TABLE VI. Bulk characteristics of  $\text{UO}_2$ . Comparison between our calculated values of the cell parameter and bulk modulus (first column), the experimental values (second column), and the results of other calculations made using the LMTO-ASA method, within LDA (columns 3 and 4) and LDA+U (column 5).

	PW	Expt.	LDA-LMTO-ASA (Ref. 22)	LDA-LMTO-ASA (Ref. 23)	LDA-U-LMTO-ASA (Ref. 23)
$a$ (Å)	5.24	5.47	5.24	5.20	5.36
$B$ (GPa)	252	207	260		

$$F = 2\pi\nu\sqrt{k_B/Tm}. \quad (1)$$

Applying this relation to our case, with a typical frequency of  $10^{12}$  Hz for the atomic vibration, one gets, for a force of  $1.7 \times 10^{-3}$  ryd/bohr, a temperature smaller than the room temperature for oxygen as well as for uranium atoms. The precision on the atomic positions is therefore of the order of magnitude of the amplitude of thermal oscillations around the equilibrium position at room temperature, which is quite sufficient. The energy gained during atomic relaxation is indicated in Table VII. It should be kept in mind that the symmetry of the cell has been maintained during the relaxation. This greatly speeds up the calculation but fixes particular directions of relaxations for the atoms, some of them being in fixed positions by symmetry. The small size of the supercell also restricts atomic relaxations. One can see in Table VII that the energy gained through relaxation is very small for oxygen defects. However, atomic displacements are non negligible as they are about 0.14 and 0.06 Å around oxygen vacancy and interstitial (in  $\text{O}^\circ$  position see below), respectively. At the opposite, energy gain is important for uranium defects. Indeed neglecting this effect leads to an overestimation of the defect energies of about 1 eV which is by far larger than the imprecision due to the calculation uncertainties. Associated atomic displacements are about 0.24 and 0.12 Å for uranium interstitial and vacancy, respectively. Due to computer limitations it was not possible to bring volume relaxation to completion. The energies are thus given at constant supercell volume. Previous calculations<sup>4</sup> performed on the same supercell showed that the volume relaxation was

quite small for uranium defects (the unit cell parameter variation was equal to  $-0.5\%$  for the vacancy and  $+3.4\%$  for the interstitial) and completely negligible for oxygen defects.

#### The oxygen interstitial

Before relaxation the lowest energy position is the central one ( $\text{O}^\circ$ ),  $\text{O}'$ , and  $\text{O}''$  positions being 0.6 and 7.5 eV higher in energy, respectively. During relaxation the interstitial introduced in the  $\text{O}'$  position moves and reaches the central ( $\text{O}^\circ$ ) position. In this final configuration the energy is naturally very close to the one of the interstitial initially introduced in the center of the  $\text{O}_8$  cube. For what concerns the interstitial in the  $\text{O}''$  position, after a few relaxation steps, the energy remains 2.3 eV higher than the one of the central interstitial. Calculations in this configuration being three times longer than the other ones (due to the larger number of  $k$  points), we chose not to proceed until complete relaxation, but the last calculated configuration is quite close to the central  $\text{O}^\circ$  position. One can therefore conclude that the stable oxygen interstitial position for our model is the octahedral position in the center of the  $\text{O}_8$  cube and that the other positions are unstable and decay to the central one. It is worth noting that the oxygen interstitial behavior in  $\text{UO}_2$  is different from what is observed for  $\alpha$ -quartz<sup>31</sup> and zircon.<sup>32</sup> In quartz one gets a peroxide bridge and in zircon it forms a pure dumbbell.

The predicted position is in contradiction with the measurements made by Willis.<sup>30</sup> To explain this discrepancy one should first note that these measurements were made on overstoichiometric oxide. Beside it is known that oxygen interstitials in  $\text{UO}_2$  tend to gather and form clusters of defects. Such clusters configurations have not been considered in our calculations (see below).

#### B. Formation energies of defects

From the calculated total energies one can deduce the energies of the reactions of formation of the point defects. At this point a clear distinction should be made between intrinsic and extrinsic defects. Intrinsic defects are the ones that do not require atoms to be brought to or taken away from the crystal. In the present case they are the Frenkel pairs of each

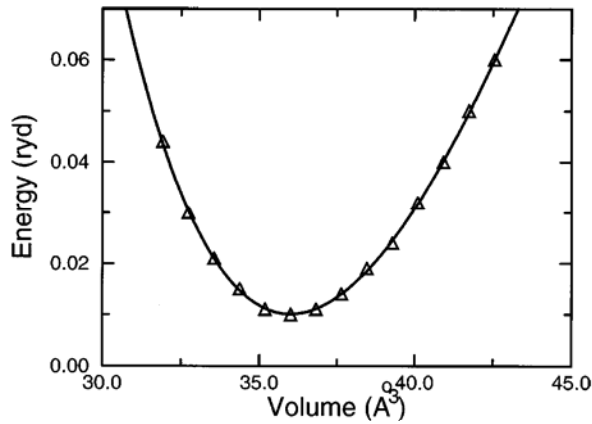


FIG. 3. Variation of the energy of uranium dioxide as a function of the volume of the unit cell.

TABLE VII. Energy gained through relaxation of atomic positions around point defects in  $\text{UO}_2$ .

	$V_O$	$I_O(\text{O}^\circ)$	$V_U$	$I_U$
Energy gain (eV)	0.027	0.019	1.69	0.64

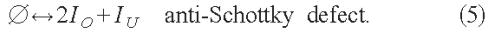
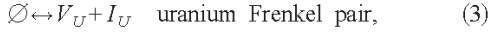
TABLE VIII. Formation energies of intrinsic point defects in uranium dioxide (units eV). Our values (first column) are compared to LMTO-ASA results (Ref. 4) and experimental estimates.

	Present calc.	LMTO-ASA	Ionic calculation (Ref. 3)	Experimental estimates (Ref. 33)
Oxygen Frenkel pair	3.9	6.7	4.8	3.0–4.6
Uranium Frenkel pair	10.7	30.6	19.4	9.5
Schottky defect	5.8	17.1	11.3	6.0–7.0

atom type, the Schottky defect (two oxygen vacancies and one uranium vacancy) and the complementary defect made of three interstitials that we should name an anti-Schottky defect. These intrinsic defects can also be described as composite as they are the results of combinations of point defects. Such a combination is needed to maintain the relative number of oxygen and uranium atoms. At the opposite elementary defects (vacancies and interstitials) are extrinsic defects. For instance to create an oxygen vacancy without creating at the same time another point defect (uranium vacancy or oxygen interstitial) one has to remove an oxygen atom from the crystal.

#### Intrinsic defect formation energies

The equations of reaction associated with the formation of intrinsic point defects are



The last reaction can be expressed as a combination of the three first ones. Thermodynamic quantities associated with this defect can therefore be deduced from the ones calculated for the Frenkel pairs and the Schottky defect. Following the usual definition we considered that the different elementary point defects constituting these composite defects are dissociated. For instance, a Frenkel pair is the result of the creation of a dissociated pair, the vacancy and the interstitial being not interacting with each other.

The free energy of formation of a point defect is defined as the free energy difference between the system with and without the defect,

$$F^F = E^F - TS^F, \quad (6)$$

where  $E_F$  and  $S_F$  are, respectively, the variation of internal energy and entropy associated with the creation of the defect. Internal energy of formation for each defect can be easily calculated from the energies of the cells: for the Frenkel pairs,

$$E_{FP_X}^F = E_{V_X}^{N-1} + E_{I_X}^{N+1} - 2 \times E^N, \quad (7)$$

for the Schottky defect,

$$E_S^F = E_{V_U}^{N-1} + 2 \times E_{V_O}^{N-1} - 3 \times \frac{N-1}{N} \times E^N, \quad (8)$$

$E^N$  is the calculated energy of the defect free cell;  $E_{PD}^{N-1}$  is the calculated energy of the cell with the point defect;  $N$  denotes the number of atoms in the defect free cell (24 in the present case). The entropy of formation is the variation of vibrational entropy between the defect free and defective crystal. To obtain the exact value of this term, phonon distributions of the perfect and defective cells should be calculated. This calculation is theoretically possible but extremely demanding. Moreover it is known that vibrational entropy of formation is around  $2k_B$  in oxides<sup>31</sup> as in metals, which amounts to 0.3 eV at 1000 K. It is therefore reasonable to neglect this small term. We shall, in the following, speak in terms of internal energy rather than free energy.

Applying the formulas given above, one obtains the values indicated in Table VIII for the formation energies of intrinsic point defects in uranium dioxide. Experimental estimates of these formation energies are also given in Table VIII. These are the mostly accepted and recommended values of the experimental formation energies.<sup>33</sup> They come mainly from measurements of self-diffusion coefficients of uranium and oxygen in  $\text{UO}_2$  and their interpretation in the framework of the point defect model (see the Discussion section). One could note the good quantitative agreement between plane wave calculated values and experimental estimates.

For comparison we also indicate in Table VIII the values obtained with the LMTO-ASA method<sup>4</sup> and one set of values obtained with interionic empirical potentials using the Mott-Littleton methodology. These last values have been obtained by Jackson<sup>3</sup> using inter-ionic empirical potentials which are based on an ionic description of  $\text{UO}_2$  (with formal charges for both ions) and include the effect of ion polarizability through the implementation of a shell model. The other values previously obtained by Catlow<sup>1</sup> using the same kind of model are very close (within 1 eV) to the values of Jackson given in Table VIII. They formed the first sets of calculated values with which it was possible to discuss and rationalize the point defects population in  $\text{UO}_2$ , using the point defect model (PDM; see below). Nevertheless they overestimate the experimental figures by a factor 2 (except for the oxygen Frenkel pair formation energy) thus preventing their use for a quantitative analysis of the point defect population in uranium dioxide. Such an overestimation is not uncommon when interionic empirical potentials with formal ions charges are used to describe partially covalent oxides.<sup>32</sup> The LMTO-

ASA values are much larger than both our values and the experimental estimates. Despite the better description of electronic structure these figures are not closer to experiment than what one gets with empirical potentials. This is not due to the inability of LMTO methods to take into account atomic relaxations. Indeed we proved that they can only shift formation energies by about 2 eV for uranium defects. The observed overestimation in LMTO-ASA is in fact characteristic of calculation on point defects with this method. Such an effect has already been observed in metals and alloys.<sup>34–36</sup>

Our values thus form the first set of calculated values quantitatively in agreement with the experimental figures.

#### Extrinsic defect formation energies

The distinction between intrinsic and extrinsic point defects is visible in the equations of reaction of these two kinds of defects. Thus the reaction of formation of the oxygen vacancy is



It includes the state of the oxygen atom outside uranium dioxide.

To calculate values of the formation energies of extrinsic defects one has to define precisely the state of the atoms outside of the uranium dioxide. Internal energies of formation of extrinsic point defects are then defined as

$$E_{\left(\begin{smallmatrix} V_X \\ I_X \end{smallmatrix}\right)}^F = E_{\left(\begin{smallmatrix} V_X \\ I_X \end{smallmatrix}\right)}^{N+1} - E^N(\pm)E_X. \quad (10)$$

$E_{\left(\begin{smallmatrix} V_X \\ I_X \end{smallmatrix}\right)}^F$  denotes the internal energy of formation of a vacancy or an interstitial of the  $X$  species;  $E^N$  is the calculated energy of the defect free cell;  $E_{\left(\begin{smallmatrix} V_X \\ I_X \end{smallmatrix}\right)}^{N+1}$  is the calculated energy of the cell with the defect;  $E_X$  is the calculated energy of the  $X$  element in the chosen reference state.

One of the commonly used conventions is to take as reference an isolated atom infinitely far from the crystal. We did not choose this convention as it raises two problems. First, it is well known that the energy of isolated atoms is very poorly reproduced by LDA calculations. One then introduces an important error in the calculated formation energies which does not come from the system under study but from the chosen reference. Secondly choosing isolated atoms as the reference states comes down to describe an unphysical process of creation of the point defect. Thus an oxygen atom that enters the crystal to form an interstitial (or gets out of it to form a vacancy), does not come from (or go to) a phase made of isolated oxygen atoms. It is true that changing the reference state results only in a shift of the formation energies, but, for the sake of comprehension it is better to choose a reference state that corresponds to a situation that has some physical meaning.

We chose for reference states the elements in their standard states, i.e., dioxygen molecule and  $\alpha$ -uranium. One then obtains the energies indicated in Table IX. The formation energy of the oxygen interstitials is found negative. It does not mean that the concentration of oxygen interstitials is in-

TABLE IX. Internal energies of formation of extrinsic defects in  $\text{UO}_2$ ; reference: elements in their standard states (eV).

	$V_O$	$I_O$	$V_U$	$I_U$
$E_F$ (eV)	6.7	-2.9	3.3	7.3

finite. To discuss thermodynamical equilibrium it is necessary to consider the free energies instead of the internal energies. This is especially true for the oxygen phase where the entropy term, driven by pressure, is very important. As we will show different oxygen pressures lead to different formation energies and thus to different defect concentrations. A negative internal formation energy for the oxygen interstitial only means that, strictly speaking in terms of internal energy, an oxygen atom has a lower energy when it is in an interstitial position in  $\text{UO}_2$  than in a dioxygen molecule. At 0 K internal and free energies are equal and the negative value of the oxygen interstitial energy is then related to the fact that uranium dioxide spontaneously becomes oxidized in air at temperature as low as 120 °C.<sup>37</sup>

The free energy of formation of an extrinsic defect is equal to

$$F^F = F^{N+1} - F^N \pm \mu_X \approx E^{N+1} - E^N \pm \mu_X \quad (11)$$

in the following expression.

$F^N$  and  $F^{N+1}$  are the free energies of the crystal with and without the defect. As in the case of extrinsic defect we neglect the vibrational entropy difference between the perfect and defective crystal. The free energies are therefore approximated by the internal ones.  $\mu_X$  is the free energy of the atom  $X$  outside the crystal, i.e., its chemical potential. Specifying the value of this chemical potential comes down to describing the external phase with which the crystal is in equilibrium through exchanges of  $X$  type atoms. The existence of this equilibrium forces the chemical potential  $\mu_X$  to be equal in both phases. On the other hand, for a given temperature and volume, the free energy of  $\text{UO}_2$  is uniquely fixed. One then has the relation

$$\mu_U + 2\mu_O = F_{\text{UO}_2} \approx E_{\text{UO}_2}.$$

As long as  $\text{UO}_2$  is the only phase under consideration, there is an uncertainty on the values of chemical potentials of U and O. We consider now the equilibrium between uranium dioxide and another phase containing one of the two elements (e.g.,  $X$ ), in a precisely defined state. The existence of this equilibrium ensures that the chemical potential of the  $X$  species in the crystal is equal to what it is in the other phase. Specifying the chemical potential of one of the elements then fixes the chemical potential of the other component. In practical conditions uranium dioxide is most of the time in equilibrium with a dioxygen vapor. To specify the chemical potential of oxygen in this vapor one should specify dioxygen partial pressure. One eventually gets a distribution of the formation energies of the point defects as a function of the chemical potential of oxygen or, equivalently, as a function of dioxygen partial pressure. Indeed one has

$$\begin{aligned}\mu_O &= \frac{1}{2} \mu_{O_2} = \frac{1}{2} \left[ \mu_{O_2}^0(T) + kT \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[ E_{O_2} + kT \ln(f(T)) + kT \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) \right].\end{aligned}\quad (12)$$

The chemical potential in the pressure reference state ( $P^0 = 1$  atm) is the sum of the energy, calculated with the electronic structure code and of the part of the entropy that does not depend on pressure  $kT \ln(f(T))$  which amounts for the rotational and vibrational entropy of the dioxygen molecule.<sup>38</sup> This last term varies very rapidly with temperature and is by no means negligible as it amounts to 2.25 eV or  $10^{12}$  atm at 2000 K. Free energies of formation of the point defects are, therefore, for oxygen defects

$$E_{\left( \begin{smallmatrix} V_O \\ I_O \end{smallmatrix} \right)}^F = E_{\left( \begin{smallmatrix} V_O \\ I_O \end{smallmatrix} \right)}^{N+1} - E^N \pm \frac{1}{2} \left[ E_{O_2} + kT \ln(f(T)) + kT \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) \right].\quad (13)$$

For uranium defects

$$\begin{aligned}F_{\left( \begin{smallmatrix} V_U \\ I_U \end{smallmatrix} \right)}^F &= E_{\left( \begin{smallmatrix} V_U \\ I_U \end{smallmatrix} \right)}^{N+1} - E^N \pm E_{UO_2} \mp \left[ E_{O_2} + kT \ln(f(T)) \right. \\ &\quad \left. + kT \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right) \right].\end{aligned}\quad (14)$$

The free energies of formation of the defects thus depend on both temperature and the oxygen pressure. For a given temperature there are limits on the oxygen pressure (or oxygen chemical potential) range. One of the limits is that the formation energies of all the defects should be positive to ensure stability of  $UO_2$  with regard to the introduction of defects. It is worth noting that for any oxygen pressure and temperature one has

$$F_{FP_X}^F = F_{V_X}^F + F_{I_X}^F\quad (15)$$

and

$$F_S^F = F_{V_U}^F + 2F_{V_O}^F.\quad (16)$$

### C. Concentration of the defects in the point defect model

#### Presentation of the model

The point defect model (PDM) was introduced by Matzke<sup>39,33</sup> and Lidiard<sup>40</sup> to analyze the populations of defects in  $UO_{2+x}$ , where  $x$  indicates the deviation from stoichiometry. This model is based on the hypothesis that the defects responsible for the deviation from stoichiometry in  $UO_{2+x}$  are isolated point defects. Even if it has been known for long that oxygen interstitials form clusters of defects, the PDM is commonly used to analyze the variation of the populations of point defects with stoichiometry or oxygen pressure. It is therefore of great interest to introduce in it the values we calculated for the point defect formation energies. We first present the principles on which the PDM stands and the associated equations.

The PDM is based on the writing of the mass action laws for the reactions of formation of intrinsic defects. The PDM explicitly assumes that the defects are isolated and non interacting. The configurational entropy is simply expressed in terms of concentration by counting the possible defect sites. Point defect concentrations are defined in a lattice model as the number of defects present divided by the number of available sites for the defect under consideration. For the oxygen vacancy there are two possible sites in each unit cell which are the two positions occupied by the oxygen atoms in the defect free crystal. At the opposite all other defects have only one possible site per unit cell, the uranium site for the uranium vacancy and the center of an  $O_5$  cube for the interstitials (see before). Thus in a crystal where there are as many oxygen vacancies as oxygen interstitials, the concentration of oxygen vacancies is twice smaller than the one of interstitials.

To analyze the results obtained with this model one should distinguish two conceptually different regimes: the open one and the closed one, depending on whether uranium oxide can or cannot exchange atoms with the exterior. In the closed regime the numbers of atoms of each type are given thus fixing the deviation from stoichiometry. The only phase under consideration is  $UO_{2+x}$ ,  $x$  being either positive (overstoichiometry) or negative (understoichiometry). At the opposite in the open regime uranium dioxide is in thermodynamical equilibrium with a reservoir with which it can exchange atoms. The deviation from stoichiometry is then a function of the oxygen partial pressure.

#### Defect concentrations in the closed and open regimes

In the closed regime the equations of the PDM are

$$[V_O][I_O] = \exp \left( - \frac{E_{FP_O}^F}{k_B T} \right),\quad (17)$$

$$[V_U][I_U] = \exp \left( - \frac{E_{FP_U}^F}{k_B T} \right),\quad (18)$$

$$[V_O]^2[V_U] = \exp \left( - \frac{E_S^F}{k_B T} \right).\quad (19)$$

A supplementary equation is given by the definition of the deviation from stoichiometry in  $UO_{2+x}$ . A counting of the number of atoms on each site gives at first order

$$2[V_U] + [I_O] = 2[I_U] + 2[V_O] + x.\quad (20)$$

With these four equations it is possible, for a given value of  $x$ , to calculate the concentrations of the point defects at any temperature.

In the open regime the concentrations of defects are expressed as functions of the temperature and the dioxygen partial pressure. For instance the oxygen vacancies concentration is



$$[V_O] = \exp\left(-\frac{\left(E_{V_O}^{N-1} - E^N + \frac{1}{2}\mu_{O_2}\right)}{kT}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{E_{V_O}^F}{kT}\right)(P_{O_2}f(T))^{-1/2}. \quad (21)$$

From Eq. (21), similar expressions can be obtained for the other point defects using Eq. (17) to Eq. (19).

#### Traditional analysis of the PDM

It is experimentally known that oxygen defects dominate over the uranium defects in  $UO_2$  at any temperature and stoichiometry. From this observation, in the framework of the PDM, one traditionally assumes that the over (respectively under) stoichiometry is accommodated by oxygen interstitials (respectively vacancies). This leads to the following.

**Understoichiometry ( $x < 0$ ).** The dominant defect is the oxygen vacancy:

$$[V_O] = -\frac{x}{2}. \quad (22)$$

**Stoichiometry ( $x = 0$ ).** The intrinsic disorder is of the anion Frenkel type:

$$[I_O] = 2[V_O] = \sqrt{2} \exp\left(-\frac{\beta}{2} E_{FP_O}^F\right). \quad (23)$$

**Overstoichiometry ( $x > 0$ ).** The overstoichiometry is accommodated by oxygen interstitials:

$$[I_O] = x. \quad (24)$$

One can draw some graphs to illustrate these three regimes. We chose for the formation energies typical values of 3.0 eV for  $E_{FP_O}^F$ , 6.2 eV for  $E_S^F$ , and 9.2 eV for  $E_{FP_U}^F$ . These values are in the range of commonly accepted values indicated in Table VIII.<sup>33</sup> 3.0 eV is the first estimate made for the oxygen Frenkel pair formation energy.<sup>39</sup> The oxygen pressure (or oxygen chemical potential) range is limited. A first limit corresponds to the fact that the concentrations of all point defects should be smaller than 1. Using activation energies measurements for self-diffusion of U and O one gets 6.2 eV for  $E_S^F$  and 9.2 eV for  $E_{FP_U}^F$  (see below). Choosing arbitrarily a temperature of 1700 K one gets the variation of concentrations with stoichiometry indicated in Fig. 4. The three regimes are clearly visible: under stoichiometry with  $x$  fixing the oxygen vacancy concentration, the nearly stoichiometric regime where oxygen Frenkel pairs dominate and the over stoichiometry regime with  $x$  fixing the oxygen interstitial concentration. In the open regime the oxygen partial pressure is given by Eq. (21).

#### D. Analysis of the PDM with our calculated values

We applied the PDM with the values we calculated for the intrinsic point defects formation energies (Table VIII). As can be seen in Fig. 5 the three regimes are different from the traditional analysis and can be characterized as follows.

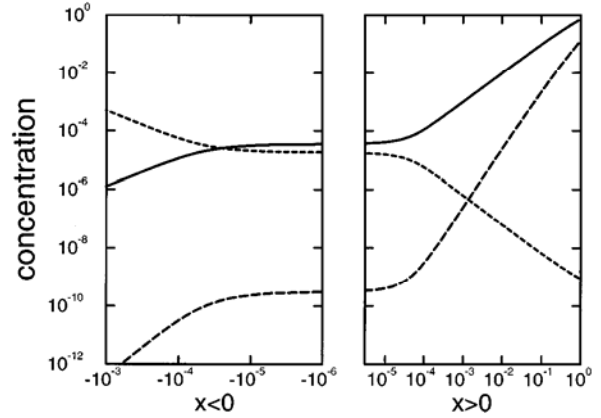


FIG. 4. Traditional analysis of the point defect model. Variation of the concentrations of point defects with the deviation from stoichiometry: understoichiometric regime (on the left) and overstoichiometric regime (on the right). Full (respectively dotted and dashed) lines indicate the concentration in oxygen interstitial (respectively oxygen vacancy and uranium vacancy). The concentration of uranium interstitial is negligible.  $T = 1700$  K;  $E_{FP_O}^F = 3.0$  eV;  $E_S^F = 6.2$  eV;  $E_{FP_U}^F = 9.2$  eV.

**Understoichiometry ( $x < 0$ ).** The dominant defect is the oxygen vacancy. It accommodates the deviation from stoichiometry:

$$[V_O] = -\frac{x}{2}. \quad (25)$$

**Stoichiometry ( $x = 0$ ):**

$$[I_O] = [V_O] = [V_U]. \quad (26)$$

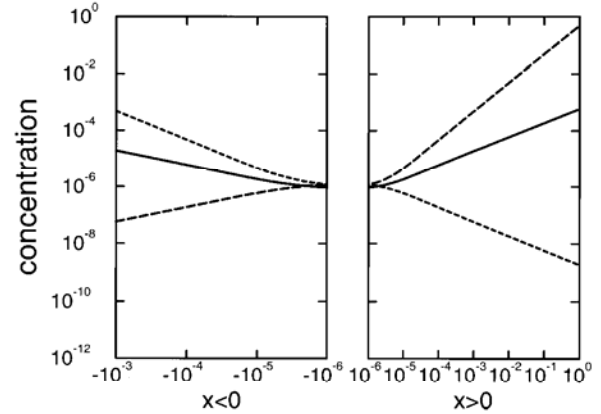


FIG. 5. Analysis of the point defect model with our calculated values of the intrinsic point defect formation energies. Variation of the concentrations of point defects with the deviation from stoichiometry: understoichiometric regime (on the left) and overstoichiometric regime (on the right). Full (respectively dotted and dashed) line indicate the concentration in oxygen interstitial (respectively oxygen vacancy and uranium vacancy). The concentration of uranium interstitial is negligible.  $T = 1700$  K;  $E_{FP_O}^F = 3.9$  eV;  $E_S^F = 5.8$  eV;  $E_{FP_U}^F = 10.7$  eV.

TABLE X. An example of the population of defects obtained with the point defect model using the calculated energies of formation of defects.  $T=1700$  K.

Regime	$x$	$[I_O]$	$[V_O]$	$[V_U]$	$[I_U]$
Understoichiometry	-0.02	$2.2 \times 10^{-10}$	0.01	$1.6 \times 10^{-14}$	$9.6 \times 10^{-20}$
Stoichiometry	0	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$7.4 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-27}$
Overstoichiometry	0.04	$2.5 \times 10^{-4}$	$9.1 \times 10^{-9}$	0.02	$7.9 \times 10^{-32}$

There is no dominant defect. There are twice more oxygen vacancies than oxygen interstitials. The perfect stoichiometry is restored by the presence of many uranium vacancies.

Overstoichiometry ( $x > 0$ ). The dominant defect is the uranium vacancy. It accommodates the deviation from stoichiometry:

$$[V_U] = \frac{x}{2}. \quad (27)$$

A numerical application at  $T=1700$  K is given in Table X.

In the open regime the concentration of point defects and the deviation from stoichiometry as a function of oxygen partial pressure are indicated in Fig. 6. The oxygen pressure (or oxygen chemical potential) range is limited. A first limit corresponds to the fact that the concentrations of all point defects should be smaller than 1. For 1700 K the oxygen partial pressure should therefore range between  $10^{-24}$  and  $10^{-9}$  atm. Moreover for an oxygen chemical potential smaller than  $-5.4$  eV, it becomes thermodynamically favorable to dissociate  $UO_2$  in  $\alpha$ -uranium and dioxygen. This raises the minimum of oxygen pressure to  $4 \times 10^{-18}$  atm (at 1700 K).

It can be noted that for any stoichiometry the concentration in uranium interstitials is negligible. On the other hand, our values of the formation energies lead to a dominant role of the uranium vacancy for the overstoichiometric oxide which is in contradiction with the experimental facts. The PDM, used with the energies we calculate, do not reproduce the fact that oxygen defects are dominant for all stoichiometry.

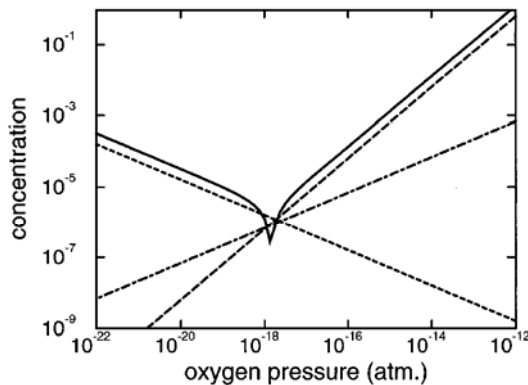


FIG. 6. Concentration of point defects in  $UO_2$  and stoichiometry as a function of dioxygen partial pressure in the open regime with our calculated values.  $T=1700$  K;  $E_{FP_O}^F = 3.9$  eV;  $E_S^F = 5.8$  eV;  $E_{FP_U}^F = 10.7$  eV.

## E. Discussion

### Condition of applicability of the PDM

To ensure that the PDM reproduces the fact that oxygen defects are dominant for all stoichiometries, some conditions should be fulfilled by the point defect formation energies. Indeed oxygen Frenkel pairs should be favored against other intrinsic defects (uranium Frenkel pairs or Schottky defects). This implies

$$E_{FP_O}^F \ll E_{FP_U}^F \quad (28)$$

and

$$\frac{E_{FP_O}^F}{2} \ll \frac{E_S^F}{3}. \quad (29)$$

The first condition raises no question and is always verified. The second condition is less obvious. Should the case where  $E_{FP_O}^F/2 \gg E_S^F/3$  arise, oxygen vacancies in the stoichiometric oxide would be mainly due to the Schottky defects and in the overstoichiometry would be accommodated by uranium vacancies. Therefore, with such a ratio between  $E_{FP_O}^F$  and  $E_S^F$ , the PDM cannot be directly applied.

The previously published calculations (empirical potentials and LMTO-ASA) respect both of the above conditions and they are coherent with the PDM analysis of the predominance of oxygen defects. Unfortunately the discrepancies between the values they predict and the experimental estimates make questionable the conclusions obtained with these values.

With our values one gets  $E_{FP_O}^F/2 = 1.95$  eV and  $E_S^F/3 = 1.97$  eV. It is therefore quite normal that for a stoichiometric compound, our values lead to the presence of the three kinds of defects (oxygen vacancies and interstitials and uranium vacancies) in the stoichiometric oxide and to the dominant role of uranium vacancy in the overstoichiometric oxide.

### Experimental situation

From the experimental point of view many estimates exist for the formation energy of oxygen Frenkel pair. Values of 3.5 eV,<sup>33</sup> 3.7 eV,<sup>41</sup> 4.1 eV,<sup>42</sup> 4.6 eV,<sup>43</sup> and 5.8 eV (Ref. 44) have been proposed. The activation energies for the self-diffusion of oxygen and uranium have been measured for various stoichiometries. From the PDM equations and making the assumption that oxygen point defects are dominant, one can deduce, from the measured formation energy of the Frenkel pair and self diffusion activation energies, estimated

values of the formation energies of the other intrinsic defects (Schottky and uranium Frenkel pair). The values given by Matzke in Ref. 33 and indicated in Table VIII have been obtained following this reasoning. More precisely to obtain an estimate of the Schottky defect formation energy one writes the activation energy for uranium self-diffusion in stoichiometric  $\text{UO}_2$  as the sum of the effective formation energy of uranium vacancy and its migration energy:

$$E_U^{act} = E_S^F - E_{FP_O}^F + E_{V_U}^M. \quad (30)$$

With figures taken from Ref. 33:  $E_{FP_O}^F = 3.0$  eV,  $E_{V_U}^M = 2.4$  eV,  $E_U^{act} = 5.6$  eV, one gets  $E_S^F = 6.2$  eV. The relation  $E_{FP_O}^F/2 \ll E_S^F/3$  is then fulfilled and the values from Ref. 33 obtained using the PDM are coherent with it.

But a great uncertainty remains on the different experimental values that enter Eq. (30). For instance one can take  $E_{FP_O}^F = 4.6$  eV (Ref. 43) and  $E_U^{act} = 4.4$  eV.<sup>45</sup> Equation (30) then leads to  $E_S^F = 6.8$  eV.

One then has  $E_{FP_O}^F/2 \gg E_S^F/3$  which is in contradiction with the hypothesis under which Eq. (30) can be used. From the last set of values one cannot deduce any value for  $E_S^F$ .

In this last case the PDM cannot be applied to get coherent values of the formation energies. It proves therefore unable to describe properly the defects populations. The uncertainty that remains on the experimental values of energies for the oxygen Frenkel pair formation and for self-diffusion activations is such that one cannot decide whether the PDM can or cannot properly describe defects concentrations in  $\text{UO}_2$  and their variation with stoichiometry.

#### Weakness of the PDM

The main weakness of the PDM is the central assumption that the point defects are isolated and do not form clusters. It is indeed known to be untrue especially for oxygen interstitials that form the so-called Willis clusters.<sup>30</sup> Even if this weakness is well known the PDM remains very popular as it is indeed very difficult to take into account explicitly the defect clusters. Indeed the calculation of the formation energies of these objects lead to quite heavy calculations that cannot be achieved at present with electronic structure methods. Moreover, these objects are uneasy to deal with, from the conceptual point of view, for what concerns their configurational entropy for instance.

Nevertheless we saw that the uncertainty on the experimental values are such that one cannot decide whether the PDM can be applied or not. However, the values we calculate tend to indicate that one has to explicitly consider the defects clusters (especially the one formed by oxygen interstitials) to be able to construct a model that can satisfactorily describe the populations of defects as a function of stoichi-

ometry. Taking such clusters into account should lead to a decrease of the formation energies of the oxygen defects and should restore the fact that oxygen defects are preponderant at all stoichiometries.

#### IV. CONCLUSION

A study of the point defects in  $\text{UO}_2$  in the DFT-LDA framework using the plane wave pseudopotential method has been realized. As a prerequisite to this study, a pseudopotential to describe the uranium element has been generated with the Troullier-Martins method. A structural study of different metallic uranium phases and uranium dioxide fluorite structure was performed to check its validity. A particular attention has been paid to the uranium  $\alpha$  phase which is the stable one at ambient conditions. The variation of the structural parameters ( $a$ ,  $b/a$ ,  $c/a$ , and  $\gamma$ ) with pressure has been considered. Variation of  $\gamma$  and  $c/a$  are in very good agreement with experiments. The  $b/a$  ratio, the variation of which had not been studied in previous calculations, is underestimated by 6%.

Tackling the study of point defects in  $\text{UO}_2$ , we considered the four elementary point defects: vacancies and interstitials of uranium and oxygen atoms. Their atomic configurations and energies have been calculated using a 24 atoms supercell. The importance of atomic relaxations for uranium defects has been shown. The calculated values of point defects formation energies fit very well the experimental estimates. They constitute the first set of formation energies for the isolated point defects in  $\text{UO}_2$  coherent with experimental figures. An analysis of these values in the framework of the point defect model commonly used to analyze the population of defects in uranium dioxide leads to a dominating role of uranium vacancies in the overstoichiometric oxide in contradiction with experimental facts. An analysis of the PDM shows that its applicability relies on the ratio of oxygen Frenkel pair and Schottky trio formation energies. The uncertainty on the experimental values is such that one cannot decide on the applicability of the PDM. Our calculated values indicate that one should probably go beyond a model of isolated species to obtain a satisfactory description of the population of defects in  $\text{UO}_2$  and the way the deviations from stoichiometry are accommodated by this material.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank S. Bernard, N. Richard, and G. Zérah for their discussions on uranium metallic phases. The point defect study has gained a lot from many discussions with Y. Limoge and J. L. Bocquet. We thank S. Baroni as well as P. Giannozzi for fruitful discussions. One of us (L.T.N.) performed a part of this work during her postdoctoral work in CECAM under the supervision of S. Baroni.

\*Email address: jperocombette@cea.fr

<sup>1</sup>C. R. A. Catlow, Proc. R. Soc. London, Ser. A **353**, 533 (1977).

<sup>2</sup>R. A. Jackson, A. D. Murray, J. H. Harding, and C. R. A. Catlow, Philos. Mag. A **53**, 27 (1986).

<sup>3</sup>R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, and A. D. Murray, J. Chem. Soc.,

Faraday Trans. 2 **83**, 1171 (1987).

<sup>4</sup>T. Petit, C. Lemaignan, F. Jollet, B. Bigot, and A. Pasturel, Philos. Mag. B **77**, 779 (1998).

<sup>5</sup>See, for instance, Peter E. Blöchl, E. Smargiassi, R. Car, D. B. Laks, W. Andreoni, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **70**,

- 2435 (1993); W. Frank, U. Breier, C. Elsässer, and M. Fähnle, *ibid.* **77**, 518 (1996); A. De Vita, M. J. Gillan, J. S. Lin, M. C. Payne, I. Stich, and L. J. Clarke, *ibid.* **68**, 3319 (1992); A. Satta, F. Willaime, and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **57**, 11 184 (1998).
- <sup>6</sup>J. Akella, S. Weir, J. M. Wills, and P. Söderlind, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, L549 (1997).
- <sup>7</sup>J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- <sup>8</sup>N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- <sup>9</sup>L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- <sup>10</sup>The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Comins Incorporated, and other contributors. (URL <http://www.pcprn.ucl.ac.be/ABINIT>).
- <sup>11</sup>S. Goedecker, *SIAM J. Sci. Comput. (USA)* **1**, 1605 (1997).
- <sup>12</sup>M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- <sup>13</sup>X. Gonze, *Phys. Rev. B* **54**, 4383 (1996).
- <sup>14</sup>M. D. Jones, J. C. Boettger, R. C. Albers, and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **61**, 4644 (2000).
- <sup>15</sup>J. Donohue, *The Structure of the Elements* (Wiley, New York, 1974).
- <sup>16</sup>C. S. Barrett *et al.*, *Phys. Rev.* **129**, 625 (1963).
- <sup>17</sup>C. Yoo, H. Cynn, and P. Söderlind, *Phys. Rev. B* **57**, 10 359 (1998).
- <sup>18</sup>J.-P. Crocombette and D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.* **257**, 282 (1998).
- <sup>19</sup>A. J. Arko, D. D. Koelling, A. M. Boring, W. P. Ellis, and L. E. Cox, *J. Less-Common Met.* **122**, 95 (1986).
- <sup>20</sup>P. J. Kelly and M. S. S. Brooks, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **83**, 1189 (1987).
- <sup>21</sup>G. L. Goodman, *J. Alloys Compd.* **181**, 33 (1992).
- <sup>22</sup>T. Petit, B. Morel, C. Lemaignan, A. Pasturel, and B. Bigot, *Philos. Mag. B* **73**, 893 (1996).
- <sup>23</sup>S. L. Dudarev, D. Nguyen Mahn, and A. P. Sutton, *Philos. Mag. B* **75**, 613 (1997).
- <sup>24</sup>J. C. Boettger and A. K. Ray, *Int. J. Quantum Chem.* **80**, 824 (2000).
- <sup>25</sup>V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- <sup>26</sup>F. Jollet, T. Petit, S. Gota, N. Thromat, M. Gautier-Soyer, and A. Pasturel, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9393 (1997).
- <sup>27</sup>H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- <sup>28</sup>L. R. Morss, *J. Less-Common Met.* **93**, 301 (1983).
- <sup>29</sup>D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark, P. E. Blöchl, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **45**, 10 965 (1992).
- <sup>30</sup>B. T. M. Willis, *Proc. Br. Ceram. Soc.* **1**, 9 (1964).
- <sup>31</sup>Y. Limoge, G. Roma, and S. Baroni, *Proceedings of the 4th Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials, Ouro Preto, Brésil, 1999* [*J. Non-Cryst. Solids* (to be published)].
- <sup>32</sup>J.-P. Crocombette, *Phys. Chem. Miner.* **27**, 138 (1999).
- <sup>33</sup>Hj. Matzke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **83**, 1121 (1987).
- <sup>34</sup>T. Beuerle, R. Pawellek, C. Elsässer, and M. Fähnle, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 1957 (1991).
- <sup>35</sup>P. Braun, M. Fähnle, M. van Schilfgaarde, and O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **44**, 845 (1991).
- <sup>36</sup>M. Sinder, D. Fuks, and J. Pelleg, *Phys. Rev. B* **50**, 2775 (1994).
- <sup>37</sup>P. Perio, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 256 (1953).
- <sup>38</sup>F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals* (North-Holland, Amsterdam, 1973), Vol. 1, p. 238.
- <sup>39</sup>Hj. Matzke, *Canadian Report AECL-2585*, 1966 (unpublished).
- <sup>40</sup>A. B. Lidiard, *J. Nucl. Mater.* **19**, 106 (1966).
- <sup>41</sup>T. G. Stratton and H. Tuller, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **83**, 1143 (1987).
- <sup>42</sup>G. E. Murch and C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **83**, 1157 (1987).
- <sup>43</sup>K. Clausen, W. Hayes, J. E. Macdonald, R. Osborn, and M. T. Hutchings, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1238 (1984).
- <sup>44</sup>R. Tetot and P. Gerdanian, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 1131 (1985).
- <sup>45</sup>A. C. S. Sabioni, *J. Nucl. Mater.* **257**, 180 (1998).



## Sélection de publications

## Article P14

*Ab initio energetics of some fission products (Kr, I, Cs, Sr and He) in uranium dioxide*Plane

J. P. Crocombette

Journal of Nuclear Materials **305**, 29 (2002)



# Ab initio energetics of some fission products (Kr, I, Cs, Sr and He) in uranium dioxide

Jean-Paul Crocombette \*

CEA, DEN-SRMP, CE Saclay, 91191 Gif/Yvette cedex, France

Received 5 March 2002; accepted 12 June 2002

## Abstract

A computational study of some fission products (FP) energetics in uranium dioxide is presented. Krypton, iodine, caesium, strontium and helium are considered. Calculations are made within the density functional theory in the local density approximation with the plane wave pseudopotential method. Three insertion sites are considered: the octahedral interstitial position and the oxygen and uranium substitution sites. The importance of atomic relaxations is estimated on the He and Kr cases. They prove quantitatively important but can be neglected to draw qualitative trends. For each fission product incorporation and solution energies are calculated. The obtained values of the solutions energies of the various FP are in good agreement with their experimental behaviour: Kr, Cs and I atoms are insoluble in uranium dioxide, Sr solubility depends on the stoichiometry of urania. He atoms are found to have little interaction with their environment in uranium dioxide.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 61.72.Bb; 61.72.Jj; 81.05.Je

## 1. Introduction

Lattice sites and solution energies of fission products (FP) are of major importance in fundamental studies of nuclear fuels. They pilot the dependence of the behaviour of FP on fuel stoichiometry and temperature, as well as their possible release from the fuel in the context of a direct storage of spent fuel. As experimental studies in this field are very difficult, computational works are of great value. This paper presents results on some FP energetics in mono-crystalline uranium dioxide used as a model of nuclear fuel. The present study deals with five FP: Kr, I, Cs, Sr and He. The first four FP are important in the context of direct disposal. Krypton atoms form bubbles that may alter the structural and mechanical properties of the fuel (see [1] and references therein); iodine and caesium have long life isotopes ( $^{139}\text{I}$  and

$^{135}\text{Cs}$ ) and are known to be highly dissoluble in water and to have a high instant release fraction [2]; Sr is considered as a tracer for spent fuel dissolution [3]. Strictly speaking, He is not a fission product as it is only marginally produced during fuel burn-up. Therefore its influence has long been neglected. Nevertheless it will be produced in nonnegligible amounts during storage by actinides  $\alpha$ -disintegrations, especially in MOX fuels.

Most of the previous computational works employed empirical potentials (EP) [4–10] to calculate the energies of FP in  $\text{UO}_2$  (for a thorough theoretical study and a detailed comparison with experiments see [7]). Some studies included the use of quantum mechanical based calculations to describe the immediate neighbouring of the FP [5,6]. To our knowledge, only one modern density functional theory (DFT) modelling study has been published on the incorporation of Kr atoms [11]. In that study, the linear Muffin tin orbital method in the atomic sphere approximation (LMTO-ASA) was used in the framework of the local density approximation (LDA). The present work deals with FP in uranium dioxide in

\* Tel.: +33-1 69 08 92 85; fax: +33-1 69 08 68 67.

E-mail address: [jpcrocombette@cea.fr](mailto:jpcrocombette@cea.fr) (J.-P. Crocombette).

the same framework using the plane wave pseudopotential approach which is known to give very accurate results for point defects studies or dopants [12–15]. This paper comes after a previous study [16] on uranium dioxide point defects in which the same theoretical method and especially the same pseudopotentials for uranium and oxygen were used. Values of the formation energies of the intrinsic point defects are taken from that study.

## 2. Calculations

### 2.1. Ab initio technique

Technicalities of the calculations are, on the whole, the same than in our previous paper on point defects [16]. They are only briefly recalled in the following. Calculations are carried out in the DFT-LDA framework. The exchange and correlation functional is of the Perdew–Zunger type [17]. We use the plane wave self-consistent field [18] which deals with a plane wave basis and uses pseudopotentials [19]. As it happens for any calculations made in local density or generalised gradient approximations [20–24] a metallic state is obtained for  $\text{UO}_2$  while it is experimentally an insulator. This inability to reproduce the insulating nature of  $\text{UO}_2$  is due to an inaccurate description of electronic correlations and especially of the localised character of uranium  $f$  electrons. Nevertheless the structural characteristics of  $\text{UO}_2$  are correctly reproduced. Indeed an equilibrium unit cell parameter of 5.24 Å and a bulk modulus of 252 GPa are obtained in overall agreement with the experimental values of 5.47 Å and 207 GPa for the unit cell parameter and the bulk modulus respectively.

To study the insertion of FP, the supercell method is employed. The supercell, cut-off energy and  $k$  point sampling are the same than in [16] to which the reader can refer for a discussion about the convergence of the results with these parameters. Due to computer limitations we have to restrict to a defect free 24 atoms su-

percell made of the repetition, over one of the three axes, of the 12 atom conventional unit cell of uranium dioxide. The unit cell parameter of this conventional cell has been fixed to 5.24 Å which is the calculated equilibrium value for bulk urania. An energy cut-off of 120 Ry was chosen. Six  $k$  points are used to sample the irreducible Brillouin zone of the supercell. The imprecision on total energies due to the limitations in cut-off energy, supercell size and  $k$  point sampling should not be larger than 0.1 eV. The pseudopotentials used in the calculations to represent the different kind of atoms are indicated in Table 1.

Only three simple insertion sites were considered: a fission product is inserted either in an interstitial octahedral site or in substitution for an oxygen or an uranium atom. The energy of boxes containing either an oxygen or an uranium vacancy that enter the definitions of the relevant thermodynamical quantities (see below) are taken from the previous study on point defects in [16].

### 2.2. Thermodynamic quantities

In this section the thermodynamic quantities used to examine the solution of FP and their relation with the calculated energies of the boxes are defined. In the following one deals only with internal energies thus neglecting entropy terms. First, to determine the stability of FP trapped in pre-existing sites and compare them, one should calculate the incorporation energies of the different insertion sites. The incorporation energy of a fission product in a specific site  $E_{\text{PF},\text{SX}}^{\text{inc}}$  is defined as the energy needed to insert the FP in a pre-existing trap site. It is obtained from the calculated energies of the boxes with and without the fission product:

$$E_{\text{PF},\text{SX}}^{\text{inc}} = E_{\text{PF},\text{SX}} - E_{\text{SX}} - E_{\text{PF}}^{\text{isolated}}. \quad (1)$$

In this expression  $E_{\text{PF},\text{SX}}$  is the energy of the cell containing the fission product in site X;  $E_{\text{SX}}$  is the energy of

Table 1  
Type of pseudopotentials used to represent the elements

	Element						
	U	O	He	Kr	I	Cs	Sr
Pseudopotential type	TM	TM	TM	TM	HGH	HGH	HGH
Valence	6s <sup>2</sup> (1.26) 6p <sup>6</sup> (1.52) 6d <sup>1</sup> (2.20) 5f <sup>3</sup> (1.26)	2s <sup>2</sup> (1.45) 2p <sup>4</sup> (1.45)	1s <sup>2</sup> (1.0)	4s <sup>2</sup> (1.7) 4p <sup>6</sup> (1.7)	Valence	Semi-core	Semi-core

The second line indicates the pseudopotentials type: TM stands for Trouillier Martins [30], HGH stands for Hartwigsen Goedecker Hutter [31]. The third line provides details about the valence configurations. For TM pseudopotentials, the valence states and the associated core radii (in a.u.) in brackets are indicated. For HGH pseudopotentials one indicates which type has been chosen in the table of Ref. [31].

the cell containing an empty site of type X;  $E_{\text{PF}}^{\text{isolated}}$  is the energy of an isolated atom of FP. It is estimated by placing a single atom of FP in an empty cell.

A positive result means that energy is required to incorporate the FP in the solid, whereas a negative energy implies that incorporation is energetically favourable. The use of incorporation energy is limited since it is not sensitive to any equilibrium between trap sites. Nevertheless it can be used to predict the most stable trap sites for FP provided that trap sites are equivalently available for occupations. Incorporation energies therefore may give an insight of what happens in the fuel at very low burn-up. In this situation, the concentration of FP are still very small and the population of trap sites are much higher than at thermal equilibrium because of the defects produced by irradiation. However, applying standard equilibrium thermodynamics to an under irradiation situation remains questionable.

To take into account the equilibrium between the different trap sites one should consider solution energies. For a certain FP and a certain site X, the solution energy,  $E_{\text{PF,SX}}^{\text{sol}}$ , is defined as the incorporation energy of the FP in the site plus the apparent (see below) formation energy of the trap. It is clear that for an interstitial site, incorporation and solution energies are equal. For vacancy insertion sites one has

$$E_{\text{PF,SX}}^{\text{sol}} = E_{\text{PF,SX}}^{\text{inc}} + E_{V_X}^{\text{Fapp}}, \quad (2)$$

where  $E_{V_X}^{\text{Fapp}}$  is the apparent formation energy of the vacancy site.

Solution energies should be used to express the populations of FP in the different sites when complete thermodynamical equilibrium is achieved for FP and for trap sites. Solution energies depend on fuel stoichiometry through the variation of the apparent vacancy formation energies with stoichiometry which, for a given temperature, stoichiometry and vacancy type  $V_X$  is defined by

$$E_{V_X}^{\text{Fapp}} = -kT \ln([V_X]). \quad (3)$$

Apparent formation energies can be expressed in the framework of the point defect model introduced by Matzke [25] and Lidiard [26] to formalise the populations of defects in uranium dioxide and their variations with stoichiometry. They depend on the oxygen Frenkel

Table 2

Formation energies of uranium dioxide intrinsic point defect taken from [16] (in eV)

Formation energies	$E_{\text{FP}_O}^{\text{F}}$	$E_{\text{S}}^{\text{F}}$
Relaxed	3.9	5.8
Unrelaxed	3.9	7.5

The relaxed and unrelaxed values are indicated.  $E_{\text{FP}_O}^{\text{F}}$  and  $E_{\text{S}}^{\text{F}}$  are the oxygen Frenkel pair and Schottky defect formation energies.

(vacancy–interstitial) pair and Schottky defect formation energies (a Schottky defect is made of one uranium and two oxygen disconnected vacancies). Values of the formation energies, taken from [16], are given in Table 2. The equations of the point defect model are recalled in Appendix A. They lead to the apparent formation energies given in Table 3.

### 3. Effect of atomic relaxation: test on He and Kr

Plane wave formalism allows the calculation of atomic relaxation. Starting from perfect crystalline sites, the atomic positions can be relaxed step by step to their local minimum. Such relaxed calculations are much more demanding in computer time than the unrelaxed ones as series of atomic positions should be considered. To be consistent, one should take into account atomic relaxation for all steps of the calculations or, at the opposite, neglect them at all steps. Thus, for the incorporation energies, that means that one should consider either unrelaxed or relaxed values for both  $E_{\text{PF,SX}}$  and  $E_{\text{SX}}$ . For solution energies the apparent formation energies of the sites are different when one does or does not take into account relaxation (see Table 2).

The importance of atomic relaxation is assessed on the helium and krypton cases. In Table 4 relaxed and unrelaxed values of incorporation and solutions energies of He and Kr atoms in stoichiometric  $\text{UO}_2$  (at zero temperature) are compared. For helium atoms the effect of relaxation is very small for both incorporation and solution energies except for the solution energy in an uranium site. The small effect of relaxation on helium incorporation energies comes from the fact that the introduction of an helium atom in  $\text{UO}_2$  does not change

Table 3

Expressions of the apparent formation energies of oxygen ( $E_{V_O}^{\text{Fapp}}$ ) and uranium ( $E_{V_U}^{\text{Fapp}}$ ) vacancy sites as function of temperature ( $T$ ) and deviation from stoichiometry ( $x$ ) in  $\text{UO}_{2+x}$

Stoichiometry	$x < 0$	$x = 0$	$x > 0$
$E_{V_O}^{\text{Fapp}}$	$-kT \ln(-x/2)$	$\frac{E_{\text{FP}_O}^{\text{F}}}{2} + kT \ln(2)$	$E_{\text{FP}_O}^{\text{F}} + kT \ln(x)$
$E_{V_U}^{\text{Fapp}}$	$E_{\text{S}}^{\text{F}} + 2kT \ln(-x/2)$	$E_{\text{S}}^{\text{F}} - E_{\text{FP}_O}^{\text{F}} - kT \ln(2)$	$E_{\text{S}}^{\text{F}} - 2E_{\text{FP}_O}^{\text{F}} - 2kT \ln(x)$

$E_{\text{FP}_O}^{\text{F}}$  and  $E_{\text{S}}^{\text{F}}$  are the oxygen Frenkel pair and Schottky defect formation energies.

Table 4

Incorporation energy and solution energy in stoichiometric  $\text{UO}_2$  of He and Kr atoms (in eV): comparison of relaxed and unrelaxed calculations

	$E_{\text{inc}}$		$E_{\text{sol}} x = 0$	
	Unrelaxed	Relaxed	Unrelaxed	Relaxed
He O	1.8	1.7	3.7	3.6
He U	0.2	0.1	3.8	2.0
He octa	1.3	1.3	1.3	1.3
Kr O	10.0	7.1	11.9	9.0
Kr U	5.1	4.0	8.7	6.0
Kr octa	10.6	8.9	10.6	8.9

PF-X stands for the fission product FP in site X.

the atomic configuration of the insertion site. This is probably due to the small size of He atoms and to the weakness of chemical interactions between He and its neighbours. For what concerns He solution energies, the uranium vacancy site is the only one affected as relaxation is important only for uranium defects (see Table 2 and Ref. [16]). For krypton atoms the discrepancy between relaxed and unrelaxed calculations ranges between 1.0 and 3.0 eV. Energies associated to krypton atoms are all affected by relaxation due to the large size of Kr atoms. Introducing a Kr atom thus induces quite important atomic rearrangements.

The quantitative importance of atomic relaxation is therefore nonnegligible, the imprecision associated with the use of unrelaxed configurations being of the order of 2 eV. Nevertheless, comparing, for a given FP, the different insertion sites, one can see that their respective order is nearly always the same for unrelaxed and relaxed calculations. Moreover the respective orders of the solution and incorporations energies for He and Kr atoms are the same for relaxed and unrelaxed calculations. To draw general trends and compare qualitatively different FP, it therefore proves sufficient to deal with unrelaxed calculations. This is what we chose to do for the other FP considered in this study (I, Cs, Sr). Except where otherwise stated, all the following discussion deals with unrelaxed configuration figures, including for He and Kr.

## 4. Results

### 4.1. Incorporation energies

Calculated values of the incorporation energies of He, Kr, Cs, I and Sr atoms are given in Table 5. For comparison the values obtained with EP as given in [7] are also indicated. The calculations that included some quantum mechanical treatment of the FP immediate

Table 5

Incorporation energies of empirical potentials (EP) in uranium dioxide (in eV)

Incorporation energies	Present work (PW-PP)	EP
He O	1.8	−0.1
He U	0.2	0.0
He octa	1.3	−0.1
Kr O	10.0	9.9
Kr U	5.1	3.2
Kr octa	10.6	13.3
Cs O	17.9	9.1
Cs U	3.6	−6.7
Cs octa	15.0	9.9
I O	14.8	8.9
I U	4.1	8.8
I octa	13.2	15.8
Sr O	9.2	−8.9
Sr U	−6.4	−27.7
Sr octa	6.9	−11.0

The results of the present work are given for unrelaxed configurations. PF-X stands for the fission product (FP) in site X. EP results are taken from [7]. For each FP and method, the minimum is indicated in italics.

Table 6

Incorporation and solution energies of Kr atoms calculated with the LMTO-ASA method (in eV); results from [11]

	$E_{\text{inc}}$	$x < 0$	$x = 0$	$x > 0$
Kr O	8.0	8.0	11.4	14.7
Kr U	3.0	20.4	13.4	6.7
Kr octa	14.2	14.2	14.2	14.2

For each stoichiometry, the minimum is indicated in italics.

surrounding gave results within 0.2 eV of ionic potentials calculations [5,6]. LMTO-ASA results [11] for Kr are summarised in Table 6. One can see that for all FP, the incorporation energy is minimum for the uranium vacancy site. For I, Cs and Sr atoms the incorporation energies in the uranium vacancy site are around 10 eV below the energy calculated for the other sites. Rare gases incorporations energies are closer to each other. This is especially true for He.

For Kr, I and Cs atoms large positive incorporation energies are obtained which means that, whatever the number of available insertion sites may be, the introduction of these FP in  $\text{UO}_2$  is largely penalised energetically. At the opposite, it is energetically favourable to incorporate a Sr atom in an available uranium vacancy. Finally, He atoms seem to have little interaction with their environment in  $\text{UO}_2$  as indicated by the small absolute values of their incorporation energies.

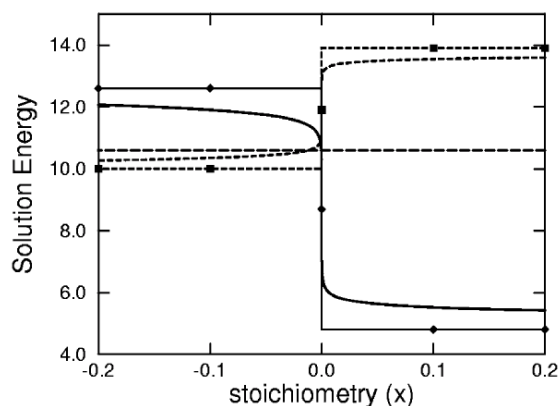


Fig. 1. Variation of the solution energy with the deviation from stoichiometry ( $x$ ) in  $\text{UO}_{2+x}$ , example of Kr at  $T = 1400$  K. Uranium site: solid lines; interstitial site: dashed line; oxygen site: dotted lines. The curved lines follow the formulas of Table 3 for the site apparent formation energies of the vacancy sites. The neglect of temperature dependent terms in these formulas leads to the straight lines and symbols for the uranium (solid line and diamond symbol) and oxygen (dotted line and square symbol) insertion sites.

#### 4.2. Solution energies

The variation of the solution energies of FP with stoichiometry are exemplified in Fig. 1 with the case of Kr for an arbitrary temperature of 1400 K. Fig. 1 stresses the very fast variation of these solution energies with stoichiometry in the nearly stoichiometric regime. For larger deviation from stoichiometry the variation of the solution energies is smaller. Similar graphs could be drawn for all FP. However a simplified way to present the results for the solution energies has been used in former papers. It is based on the neglect of the variation of the apparent formation energies with temperature that appears in the equations of Table 3. One then considers only the three limiting cases of under-, perfect and over-stoichiometry. Each curve reduces to two horizontal half line for under- and over-stoichiometry and one point on the  $x = 0$  axis for perfectly stoichiometric oxide (see the example in Fig. 1). This simplified presentation allows one to deal with figures instead of graphs. We followed this procedure to present our results in Table 7 and compare them with former published calculations. To get the solution energies for the LMTO-ASA calculations (Table 6) point defect formation energies from [27] are used.

For I, Cs and Sr atoms the difference between incorporation energy in the uranium vacancy site and in the other sites is large enough to counteract the large apparent formation energy of uranium vacancies and to favour the uranium solution site for all stoichiometries. At the opposite for rare gases, the lowest energy solution

Table 7

Solution energies of empirical potentials (EP) in under-, perfectly and over-stoichiometric uranium dioxide

$E_{\text{sol}}$	Present work			EP		
	$x < 0$	$x = 0$	$x > 0$	$x < 0$	$x = 0$	$x > 0$
He O	1.8	3.7	5.7	-0.1	3.4	6.8
He U	7.7	3.8	-0.1	13.9	7.0	0.2
He octa	1.3	1.3	1.3	-0.1	-0.1	-0.1
Kr O	10.0	11.9	13.9	9.9	13.3	16.8
Kr U	12.6	8.7	4.8	17.2	10.3	3.5
Kr octa	10.6	10.6	10.6	13.3	13.3	13.3
Cs O	17.9	19.8	21.8	9.1	12.5	15.9
Cs U	11.1	7.2	3.3	7.3	0.4	-6.4
Cs octa	15.0	15.0	15.0	9.9	9.9	9.9
I O	14.8	16.7	18.7	8.9	12.3	15.8
I U	11.6	7.7	3.8	22.1	15.3	8.5
I octa	13.2	13.2	13.2	15.8	15.8	15.8
Sr O	9.2	11.1	13.1	-8.9	-5.5	-2.1
Sr U	1.1	-2.8	-6.7	-13.8	-20.6	-27.4
Sr octa	6.9	6.9	6.9	-11.0	-11.0	-11.0

The results of the present work are given for unrelaxed configurations. FP-X stands for the fission product (FP) in site X. EP results are taken from [7]. For each stoichiometry, FP and method, the minimum is indicated in italics.

site, i.e. the thermodynamically favoured solution site depends on stoichiometry. Thus in the Kr case the solution site goes from oxygen to uranium vacancy site passing from under-stoichiometry to stoichiometry. For He atom, the solution site is the interstitial position for the under-stoichiometric and stoichiometric oxide and turns to the uranium vacancy for over-stoichiometry only.

For all stoichiometries one gets quite large and positive solution energies for Kr, I and Cs atoms. Thus at thermal equilibrium the concentration of these fission product in  $\text{UO}_2$  should be negligible for all stoichiometries.

## 5. Discussion

### 5.1. Comparison with former calculations

First, one can note that FP are found to preferentially insert in uranium sites which are the largest considered sites. Based on this observation, one could imagine considering larger sites made of assemblies of two or three vacancies. To exist at equilibrium such complex sites should have large binding energies to counteract the loss of configurational entropy of associated vacancies with regards to dissociated defects. Former LMTO-ASA calculations on Kr by Petit et al. [11] predicted that the associated Schottky trio (three

connected vacancies) gives the lowest incorporation energy, but not the lowest solution energy. With EP [7] it was found that such complex sites may even give the lowest solution energies for some FP especially in the under-stoichiometric regime. However, even if such complex sites are neglected in the present work, PW-PP results are, on the whole, in agreement with what is obtained with EP or the LMTO-ASA method. Focusing on each FP separately, the most stable pre-existing trap site, indicated by the lowest incorporation energy, is the same for the three calculation methods. Taking into account the equilibrium between trap sites (using the solution energies) also lead to nearly identical site predictions for the three methods.

Quantitatively, calculated solution energies with LMTO-ASA and PW-PP are within 2 eV of each other apart for Kr atoms in stoichiometric  $\text{UO}_2$  for which a different solution site is predicted. Differences of that order of magnitude are not uncommon in *ab initio* calculations and are believed to come from a difficulty of the LMTO-ASA method to deal with point defects and especially with vacancies. Indeed most of the differences between the two calculations originates in large differences in the vacancies formation energies calculated with PW [16] and LMTO-ASA [27].

Comparing PW-PP and EP results, one can see that numerical values of the solution and incorporation energies prove very different for the two methods, the difference in energies being as high as 20 eV in the case of Sr. The variation among the FP of the solution energies is also larger with EP than with PW-PP calculations. This leads to differences in predictions: the solution energies of Sr and Cs atoms in  $\text{UO}_2$  are under-estimated by EP compared to PW-PP results; different sites are predicted for iodine and helium in under and purely stoichiometric  $\text{UO}_2$  and the relative stability of Kr and I atoms in  $\text{UO}_2$  are different. For what concerns He atoms, the EP used by Grimes seems unable to describe its behaviour in  $\text{UO}_2$  as all insertion sites have an incorporation energy very close to zero. Some of the differences between EP and PW-PP may partly come from the fact that EP calculations take into account the atomic relaxations whereas they are neglected in our work. However they are more probably related to the use of formal charges in inter-ionic calculations. This is known to lead to an over-estimation of the intrinsic point defect formation energies by a factor 1.5–2 [28]. This quite strong imprecision in the EP calculations results in a quite large dispersion of the solution energies of the FP. Such a large dispersion slightly questions the qualitative prediction of EP.

### 5.2. Experimental trends

The calculated solution energies are in fair agreement with what is known of the behaviour of FP in  $\text{UO}_2$ , see

[1,7] and references therein. Kr, I and Cs atoms, which are known to be insoluble in  $\text{UO}_2$ , are found to have positive and quite large solution energies for all stoichiometries.

Sr is regarded as soluble in  $\text{UO}_2$ , but its solubility depends critically upon the oxygen to metal ratio, especially in under-stoichiometric oxide. PW-PP calculated solution energy reproduces very well this behaviour. Indeed a negative solution energy is found for stoichiometric and over-stoichiometric  $\text{UO}_2$ , Sr is therefore predicted as soluble for these stoichiometries. In the under-stoichiometric regime the solution energy goes from a positive value at high deviations from stoichiometry to a negative one near stoichiometry, indicating a gradual change from insolubility to solubility that our calculations show to be due to the decrease of available uranium vacancy sites.

Little is known about the behaviour of helium atoms in uranium dioxide as it is produced in negligible amount during fuel's burn-up. Small values are found for its incorporation and solution energies indicating a partial solubility of He in  $\text{UO}_2$ .

## 6. Conclusions

A theoretical study on FP incorporation and solutions energies in uranium dioxide has been presented. The calculations were done in the DFT-LDA framework using the PW-PP formalism and the supercell approach. Three simple insertion sites were considered: the octahedral interstitial position and the oxygen and uranium substitution sites. Atomic relaxations, estimated on the He and Kr cases, prove quantitatively important but can be neglected to draw qualitative trends. The comparison of the obtained incorporation and solution energies with former results from LMTO-ASA and EP calculations indicates that all kinds of calculations roughly exhibit the same trends. However, quite large differences appear for the numerical values of the energies, especially when EP and PW-PP results are compared. Our values of the solutions energies of the various FP are in good agreement with their experimental behaviour. Indeed Kr, I and Cs atoms have large positive solution energies indicating that they are insoluble in  $\text{UO}_2$  whereas the solubility of Sr atoms is found to depend on uranium stoichiometry.

This work demonstrates the ability of the PW-PP approach calculations to study the energetics of FP in  $\text{UO}_2$ . Such kind of calculations could be used to make systematic classifications and comparisons between the many FP that are present in the fuel. In order to get a more complete understanding of their behaviour in the matrix of the nuclear fuel, the same computational method could also be used to calculate FP diffusion coefficients.



### Acknowledgements

The author thankfully acknowledges many fruitful discussions with Dr T. Petit.

### Appendix A

The point defect model for  $\text{UO}_2$  [25,26] deals with the equilibrium of intrinsic point defects in uranium dioxide: Frenkel pairs of oxygen and uranium and the Schottky defect. Under the assumption that the defects are isolated, disconnected and non-interacting, writing the mass action laws for the reactions of formation of intrinsic defects gives

$$[V_O][I_O] = \exp(-\beta E_{\text{FP}_O}^F), \quad (\text{A.1})$$

$$[V_U][I_U] = \exp(-\beta E_{\text{FP}_U}^F), \quad (\text{A.2})$$

$$[V_O]^2[V_U] = \exp(-\beta E_S^F), \quad (\text{A.3})$$

$[V_O]$ ,  $[I_O]$ ,  $[V_U]$  and  $[I_U]$  are the concentrations of the oxygen and uranium vacancies and interstitials, defined as the number of defects in the material divided by the number of available sites for the defect under consideration.  $E_S^F$ ,  $E_{\text{FP}_O}^F$  and  $E_{\text{FP}_U}^F$  are the formation energies of the Schottky defect, the oxygen and the uranium Frenkel pair respectively.

A supplementary equation is given by the definition of stoichiometry in  $\text{UO}_{2+x}$ . A first order counting of the number of atoms on each site gives

$$2[V_U] + [I_U] = 2[I_O] + 2[V_O] + x. \quad (\text{A.4})$$

For a given deviation from stoichiometry, the concentrations of the point defects can be deduced from the above equations. Experimentally, oxygen defects are dominant for all stoichiometries. This is reproduced by the point defect model provided that  $E_S^F/3 \gg E_{\text{FP}_O}^F/2$ . In this case, three limiting regimes can be distinguished.

Perfect stoichiometry:  $x = 0$  (intrinsic regime)

$$[I_O] = 2[V_O] = \sqrt{2} \exp\left(-\frac{\beta}{2} E_{\text{FP}_O}^F\right), \quad (\text{A.5})$$

$$[V_U] = 2 \exp\left(-\beta(E_S^F - E_{\text{FP}_O}^F)\right). \quad (\text{A.6})$$

Under-stoichiometry:  $x < 0$

$$[V_O] = -\frac{x}{2}, \quad (\text{A.7})$$

$$[V_U] = \frac{4}{x^2} \exp(-\beta E_S^F). \quad (\text{A.8})$$

Over-stoichiometry:  $x > 0$

$$[I_O] = x, \quad (\text{A.9})$$

$$[V_O] = \frac{1}{x} \exp(-\beta E_{\text{FP}_O}^F), \quad (\text{A.10})$$

$$[V_U] = x^2 \exp\left(-\beta(E_S^F - 2E_{\text{FP}_O}^F)\right). \quad (\text{A.11})$$

The apparent formation energies of the vacancies sites are then defined by

$$E_{V_X}^{\text{app}} = -kT \ln([V_X]). \quad (\text{A.12})$$

This expression lead to the values of Table 3.

Plane wave results of Ref. [16] are in quite good agreement with experimental estimates of the formation energies of point defects. However a problem arises when they are analysed in the point defect model for the over-stoichiometric regime (see Ref. [16] for a thorough discussion of this point). The condition  $E_S^F/3 \gg E_{\text{FP}_O}^F/2$  is not verified for the relaxed plane wave results which consequently lead to the accommodation of over-stoichiometry with uranium vacancy. This discrepancy may be due to weaknesses of the energetic model (i.e. weakness of the LDA calculations) or to the neglect of point defect assemblies, especially the so-called Willis clusters of oxygen interstitials [29] that may possibly be important for the accommodation of over-stoichiometry in urania. However this problem does not arise for unrelaxed values on which the discussion are based in the present paper.

### References

- [1] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 221.
- [2] S. Stroes-Gascoyne, J. Nucl. Mater. 238 (1996) 264.
- [3] C. Jégou, S. Peugot, J.F. Lucchini, C. Corbel, V. Broudic, J.M. Bart, in: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 663, 2000.
- [4] C.R.A. Catlow, Proc. Roy. Soc. Lond. A 353 (1977) 533.
- [5] R.W. Grimes, C.R.A. Catlow, A.M. Stoneham, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 85 (1989) 485.
- [6] R.W. Grimes, C.R.A. Catlow, A.M. Stoneham, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1856.
- [7] R.W. Grimes, C.R.A. Catlow, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 335 (1991) 609.
- [8] R.W. Grimes, R. Ball, C.R.A. Catlow, J. Phys. Chem. Solids 53 (1992) 475.
- [9] S. Nicoll, H.J. Matzke, C.R.A. Catlow, J. Nucl. Mater. 226 (1995) 51.
- [10] S. Nicoll, H.J. Matzke, R. Grimes, C.R.A. Catlow, J. Nucl. Mater. 240 (1997) 185.
- [11] T. Petit, G. Jomard, C. Lemaignan, B. Bigot, A. Pasturel, J. Nucl. Mater. 275 (1999) 119.

- [12] A. de Vita, M.J. Gillan, J.S. Lin, M.C. Payne, I.S.L.C. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3319.
- [13] P.E. Blöchl, E. Smargiassi, R. Car, D.B. Laks, W. Andreoni, S.T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 2435.
- [14] W. Frank, U. Breier, C. Elsässer, M. Fähnle, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 518.
- [15] A. Satta, F. Willaime, S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 11184.
- [16] J.P. Crocombette, F. Jollet, L. Thien Nga, T. Petit, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 104107.
- [17] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [18] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, Available from <<http://www.pwscf.org>>.
- [19] W.E. Pickett, *Comput. Phys. Rep.* 9 (1989) 115.
- [20] A.J. Arko, D.D. Koelling, A.M. Boring, W.P. Ellis, L.E. Cox, *J. Less Common Met.* 122 (1986) 95.
- [21] G.L. Goodman, *J. Alloys Compounds* 181 (1992) 33.
- [22] T. Petit, B. Morel, C. Lemaignan, A. Pasturel, B. Bigot, *Philos. Mag. B* 73 (1996) 893.
- [23] S.L. Dudarev, D.N. Mahn, A.P. Sutton, *Philos. Mag. B* 75 (1997) 613.
- [24] J.C. Boettger, A.K. Ray, *Int. J. Quant. Chem.* 80 (2000) 824.
- [25] H.J. Matzke, Canadian Report AECL-2585, 1966.
- [26] A.B. Lidiard, *J. Nucl. Mater.* 19 (1966) 106.
- [27] T. Petit, C. Lemaignan, F. Jollet, B. Bigot, A. Pasturel, *Philos. Mag. B* 77 (1998) 779.
- [28] J.P. Crocombette, *Phys. Chem. Miner.* 27 (1999) 138.
- [29] B.T.M. Willis, *Proc. Br. Ceram. Soc.* 1 (1964) 9.
- [30] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
- [31] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 3641.

## Sélection de publications

**Article P20**

*Neutral self-defects in a silica model: a first-principles study*

L. Martin-Samos, Y Limoge, J. P. Crocombette, G. Roma, N. Richard, E. Anglada et E. Artacho  
Phys. Rev. B **71**, 014116 (2005)

PHYSICAL REVIEW B **71**, 014116 (2005)**Neutral self-defects in a silica model: A first-principles study**L. Martin-Samos,\* Y. Limoge, J.-P. Crocombette, and G. Roma  
*Service de Recherche en Métallurgie Physique, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France*N. Richard  
*CEA-DIF, Bruyère-le-Châtel, France*E. Anglada  
*Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain*E. Artacho  
*Department of Earth Sciences, University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom*  
(Received 11 May 2004; revised manuscript received 18 October 2004; published 28 January 2005)

We present a statistical study of silicon and oxygen neutral defects in a silica glass model. This work is performed following two complementary approaches: first-principles calculations and empirical potential molecular dynamics. We show that the defect formation energies and structures are distributed and that the energy distributions are correlated with the local stress before the defect formation. Combining defect energies calculated from first principles and local stresses from empirical potential calculations in undefected silica, we are able to predict the formation energy distributions in larger systems, the size of which precludes the use of *ab initio* methods. Using the resulting prediction we will show that the cell size used in our modeling contains all the formation energy fluctuations needed to describe a real glass.

DOI: 10.1103/PhysRevB.71.014116

PACS number(s): 66.30.Hs, 66.30.Lw, 82.20.Pm

**I. INTRODUCTION**

Silicate-based compounds are common materials in a variety of scientific and technological fields. One of the important questions, still open, is their long-term evolution under aging factors. The diffusion mechanisms are responsible for this long-time behavior. As silicate-based compounds are complex systems, and also as the involved time scale may extend over thousand of years, the experiments are complicated to analyze and in many cases impossible to perform without accelerated aging. In this case, the interpretation of the accelerated experiments, as well as their transposition to the actual problems, rely on the modeling of the aging phenomenon. In this context, numerical simulation appears as a powerful tool for the understanding of the defect properties and the diffusion processes, which allows then, in a multi-scale simulation scheme, to understand the long-time behavior. In particular, first-principles calculations, the direct application domain of which is restricted to short times and small sizes, open up the possibility to describe the primary diffusion mechanisms.

This work focuses on a model of amorphous  $\text{SiO}_2$ , chosen as the simplest silicate-based material. It presents a first-principles study on the neutral self-defects, which are the defects coming from those chemical species present in the material. A first and partial account of this work has been already given.<sup>1</sup> Following previous studies performed in  $\text{SiO}_2$  crystalline phases<sup>2-8</sup> and in the amorphous one,<sup>9,10</sup> we will focus on vacancies and intrinsic interstitials. It is known that under high enough oxygen partial pressure the main diffusion mechanism is mediated by molecular oxygen.<sup>11-13</sup> But, at lower pressures or under irradiation, as in nuclear glasses or in microelectronic devices, a complete knowledge

of defects and their evolution is needed. The reason for beginning by studying neutral defects is twofold. First it is difficult to detect experimentally the structures and concentrations of neutral defects, which lack an electric or magnetic signature. Then, the estimation of their contribution to the diffusion and their role as precursor of other defect types has still to be clarified. Second, a recent work<sup>14,15</sup> on self-defects in  $\alpha$ -quartz has shown that in pure quartz, due to the value of the electronic chemical potential, the charged defects should not contribute too significantly to the diffusion, at least in the range of usual experimental conditions. Of course these results obtained for quartz cannot be transposed directly to silica glass without an analogous study for charged defects. This will be the aim of a further publication.

The main difficulties in a numerical study of defects in an ionocovalent glass are closely related to the disorder and to the nature of the bonds implied in the defect structures. The first difficulty comes from the generation of the glass model itself. Indeed, as the glass properties depend on the quench rate and on the subsequent annealing time, it is important to quench then the melt at the slowest rate possible, in order to have a glass model close to the actual structure of a silica glass. Using *ab initio* methods the quench rate remains in excess of  $10^{15}\text{K/s}$ , but within empirical potential molecular dynamics (EPMD) the rate can be as low as  $10^{11}\text{K/s}$ , closer to the experimental one of  $10^8\text{K/s}$ . On the other hand, even if the glassy state without defects is well described with empirical potentials, we expect that the available empirical models are completely unable to describe properly the homopolar bonds frequently involved in defect formation in  $\text{SiO}_2$ .<sup>2-13</sup> The third difficulty comes from the need of a comprehensive study on a large set of defect sites. As in a glass all the defect sites are nonequivalent, the properties deduced

from the calculations are strongly dependent on the completeness of the considered population. Nothing is known *a priori* about the minimal size of the population which will represent the average and fluctuations of the property under study in a real size glass. We choose an *ab initio* technique where the wave functions are projected onto a localized pseudo-atomic orbitals (LCAO) basis. In most cases it is possible with a relatively reduced number of basis vectors to have an accurate description of ground states. The reduced number of basis vectors results, of course, in a significant gain in computational time. But the results have to be validated by another *ab initio* approach, without the uncertainty of the basis, to ensure the consistence of the calculations. Indeed, the degree of completeness of the LCAO basis set that is chosen is not known *a priori*.

Our initial glass configuration was obtained by quenching from a melt prepared using molecular dynamics with an empirical interaction model (EPMD) with fixed charges. The *ab initio* calculations were performed using the SIESTA first-principles code<sup>16,17</sup> based on density functional theory (DFT) within the local density approximation (LDA) and LCAO basis set.

In the first part of the paper we present the numerical methods used as well as the main definitions. Then, in order to provide a check for our SIESTA calculations, we show a comparison between results obtained with three first-principles codes (SIESTA, PWSCF, VASP). We next present our results obtained with the SIESTA code for defects in a 108-atom silica model. As expected, at variance with SiO<sub>2</sub> crystalline phases, the defect structures and formation energies are noticeably scattered. The distribution is due to the structural disorder which induces the nonequivalence of defect sites. We discuss how the formation energy dispersion is related mainly to local properties in the case of oxygen defects and to medium range properties in the case of silicon defects. In this context, we show that the origin of the formation energy distribution stems from the local stress fluctuations. Combining the formation energies calculated by first principles and EPMD local stress calculations, one can construct a simple model allowing one to extrapolate the formation energies to larger systems. We then apply this model to amorphous supercells containing 192 and 648 atoms, and we prove that a 108-atom silica glass model is able to represent correctly the defect formation energies and defect formation energy fluctuations.

## II. GENERATION OF THE INITIAL AMORPHOUS MODEL

The generation procedure is done in two steps. In the first step a well relaxed amorphous structure is generated by melting and quenching a SiO<sub>2</sub> crystalline polymorph using EPMD. In the second one the resulting amorphous model is relaxed by first principles using a conjugate gradient method. This two-step procedure is needed to obtain amorphous structures at a low CPU time cost (EPMD) and a realistic description of the binding, thanks to the first-principles account of the electronic contribution. An earlier work<sup>18</sup> has shown that the first-principles relaxation results in a small

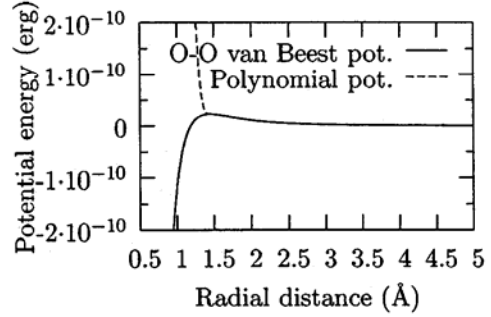


FIG. 1. O-O BKS potential and the polynomial repulsive potential.

variation of the atomic positions, which means that the EPMD structure and the first-principles structure are really close to each other.

### A. Optimized quench within the EPMD approach

The annealing steps by molecular dynamics were performed at constant number of particles  $N$ , constant volume  $V$ , and constant temperature  $T$ , the so called  $NVT$  ensemble of molecular dynamics. The temperature is maintained constant by rescaling the particle velocities periodically, in order to get the required kinetic energy in the standard way. The structural relaxation were obtained using a damped dynamics on cell variables.

The van Beest-Kramer-van Santen<sup>19</sup> (BKS) potential, which is known to reproduce well the structural and vibrational properties of silica at low temperatures, is chosen as the empirical interaction model. However, at short distances the BKS potential diverges attractively, as shown in Fig. 1, precluding its use in its original form for molecular dynamics at high temperature. To avoid this unphysical divergence it is necessary to add a hard repulsive part (RP) acting only at shorter distances. This treatment is a standard procedure.<sup>18,20</sup> But, with this arbitrary addition, one has to check carefully that the amorphous structures obtained are independent of it. At high temperatures, where the atoms can be close enough to feel the repulsive part, the structures are dependent on the detailed form that is used. After the quench, the system may keep a memory of its high-temperature behavior. It is, then, necessary to control that we can define an optimized quench procedure (see below), which allows us to recover a structure free of artifacts due to this repulsive potential. We choose the same polynomial form [see Eq. (1)] for the hard repulsive part ( $V_{RP}$ ), of all the atomic pairs (Si-Si, Si-O, and O-O):

$$V_{RP}(x) = G(x - x_0)^4. \quad (1)$$

The total potential energy is then

$$V_{tot}(x) = \begin{cases} V_{RP}(x) & \text{for } x \leq x_0, \\ V_{BKS}(x) & \text{for } x > x_0, \end{cases} \quad (2)$$

$$(3)$$

where  $V_{BKS} = q_i q_j e^2 / r_{ij} + A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} - C_{ij} / r_{ij}^6$  is the BKS potential.



Two parameters are necessary to adjust the hard repulsive potential:  $x_0$  and  $G$ . The branching point  $x_0$  is chosen as the local maximum of the BKS potential (see Fig. 1). With this choice, the temperature where the atoms no longer explore the region governed by the repulsive part is the highest possible.

The optimized quench procedure proceeds then as follows.

(1) Melting of a crystalline  $\text{SiO}_2$  polymorph ( $\beta$ -cristobalite) and annealing the liquid at 7000 K.

(2) Quenching from the melt at a rate of  $2.3 \times 10^{14} \text{ K/s}$  down to 3000 K.

(3) Annealing in the  $NVT$  ensemble at 3000 K until a stationary regime is obtained.

(4) Quenching at a rate of  $2.3 \times 10^{14} \text{ K/s}$  down to 300 K.

(5) Annealing in the  $NVT$  ensemble at 300 K until the convergence of the mean local stress is reached.

(6) Fast quench down to 0 K at zero external pressure.

We emphasize the importance of step 3, which is the one that grants that the resulting glass is independent of the choice of the repulsive part. Indeed, 3000 K is the temperature where the atoms do not have enough kinetic energy to explore the region governed by the repulsive part, but still can diffuse far enough to wipe out this influence accumulated during steps 1 and 2. To check this, we choose to work on a 648-atom supercell in order to compare the structural properties (pair correlation functions, angles distributions, ring statistics, etc.) with earlier EPMD calculations.<sup>20–22</sup> In order to follow the structural evolutions we plot the instantaneous ring<sup>47</sup> distribution in the sense of King.<sup>23</sup> This particular ring statistics focuses on the smallest closed path starting and ending at a particular silicon atom.

Let us recall that the defect-free  $\text{SiO}_2$  glass may be considered as a well connected network built on  $\text{SiO}_4$  tetrahedra and that ring statistics is a powerful tool to describe the connectivity of amorphous networks. The choice of ring statistics as a tracer of the structural convergence is motivated by the fact that it shows the topological changes related to the break of Si-O bonds, free of the bond stretching signal, in contrast to the instantaneous pair correlation function and related short-range quantities. Another advantage is that ring statistics is a more discriminant factor than pair correlation functions. The local order, represented by the first peak in pair correlation functions, in silica is always well defined and thus cannot be used as discriminant. To extract information about the medium range order it is necessary to look at the shape and position of the rest of the peaks. However, it is not possible, with the information given by these peaks to distinguish between network distortions or network connectivity changes because they only give the distance distribution with rotational symmetry. The evolution of these topological changes is precisely what we are looking for. Many different ways to count the rings exist in the literature,<sup>23–28</sup> but whatever definition is used, having the same ring statistics is a necessary condition to have the same structure.

We start with two  $\beta$ -cristobalite crystals of 648 atoms, systems *A* and *B*. We perform steps 1 and 2 for two different repulsive potential intensities  $G_1 = 10^{25} \text{ erg/cm}^4$  for system *A* and  $G_2 = 10^{23} \text{ erg/cm}^4$  for system *B*. In the third step we switch the intensities, in order to relax the system *A* when

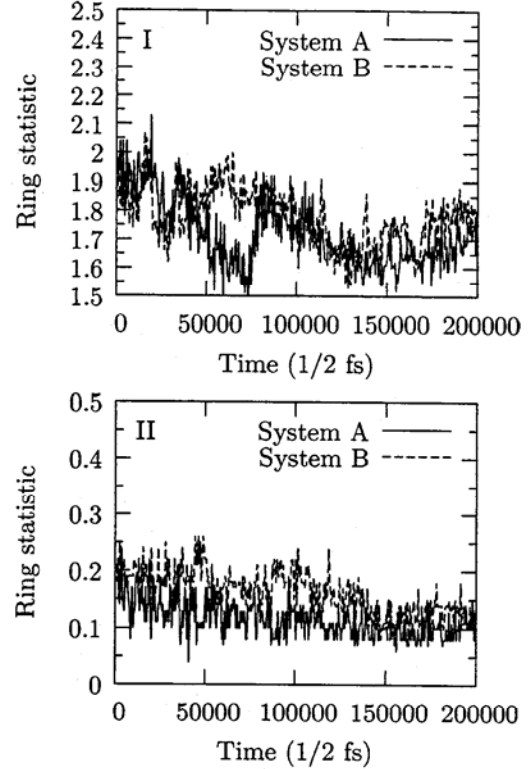


FIG. 2. Five-membered (I) and three-membered (II) ring statistics time evolution during the anneal at 3000 K.

using  $G_2$  and the system *B* when using  $G_1$ . If both systems reach the same statistical equilibrium structure after some relaxation time, then the independence of the choice of a repulsive potential form is recovered. After approximately 1 750 000 time steps, both systems (*A* and *B*) reach the same time average ring statistics, as show in Fig. 2 where the evolution for three-membered and five-membered<sup>48</sup> rings is plotted during the anneal at 3000 K. This convergence is also observed for the other ring sizes. Thus independence from the repulsive potential form is proved.

The procedure is quite insensitive to the choice of the melting temperature in step 1, the quench rate in steps 2 and 4, and the relaxation temperature in step 5. Conversely, a long relaxation at room temperature is necessary to ensure that mean local stress convergence is achieved before the last step (step 6). The silica model built on this six-step quench procedure exhibits a structure very close to the experimental one, independently of which hard repulsive potential is chosen.

#### B. Structure of the glass models generated by the optimized quench procedure

Using the procedure described above (Sec. II A) we generate three amorphous models of different size: 108, 192, and 648 atoms. The 108-atom model is used for the complete first-principles study of point defects. In terms of local prop-

TABLE I. Mean angles and full width at half maximum (FWHM) in the EPMD amorphous models and mean angles in the silica glass.

	108 atoms	192 atoms	648 atoms	Experiment
Si-Si-Si	107.7°	107.8°	107.5°	
Si-Si-O	81.1°	85.8°	83.7°	
O-Si-O	109.0°	109.3°	109.2°	109.4° (Ref. 31)–109.7° (Ref. 32)
FWHM	13°	15°	16°	
Si-O-Si	153.5°	148.4°	148.9°	144°–152° (Ref. 32)
FWHM	42°	27°	33°	
O-O-O	96.1°	97.2°	97.0°	
O-O-Si	82.1°	87.5°	84.9°	

erties like mean first-neighbor distances, even with a relatively small silica model, the agreement between the model and the experimental data remains very good (as shown in Tables I and II). In other words, the size dependence is negligible. But this is not the case, for instance, for ring statistics, which describes medium range properties. The highest-order rings decrease with increasing size of the system while the five-membered rings per Si center increase, and the three-, four-, and six-membered ring populations are almost constant (see Table III). The size of the system, due to the periodic boundary conditions, fixes the highest-order ring. Five-membered rings are energetically more favorable<sup>29</sup> than three- or four-membered rings. The six-membered ring statistic seems to be almost constant ( $\approx$ two six-membered rings per Si center) in EPMD silica models.<sup>20,22,30</sup> As we do not know *a priori* the range of the defect formation energy, we need larger-size silica models to perform a size dependency study. The 192-atom model is, then, needed to check whether the average and fluctuations of the defect formation energy is well represented or not by the 108-atom model. Some *ab initio* calculations (oxygen vacancy formation energy) have been performed for this model. Finally, the 648-atom model which will be treated only classically, is used to extrapolate the defect formation energies.

Looking at Tables I–III, we conclude that the optimized quench procedure gives well connected amorphous networks, without two-membered rings (edge sharing tetrahedra) even for relatively large (648 atoms) system size. The BKS potential, combined with the optimized quench procedure,

predicts the structure commonly postulated for ideal amorphous silica.

### C. The first-principles relaxation

For the first-principles part, we choose to use the SIESTA code based on DFT-LDA, with Martin-Troullier pseudopotentials to describe the core-valence electronic interaction. SIESTA uses localized pseudo-atomic orbitals as a wave function basis. The atomic positions and cell parameters are relaxed using the conjugate gradient method. Given the large supercell size (108 and 192 atoms), the Brillouin zone is sampled at the  $\Gamma$  point only. The use of SIESTA is motivated by the fact that with a reduced basis set it is possible in some cases to give accurate results at low computational effort. Naturally, the search for reducing the computational time is due to the need for a statistical study. As in a glass all the defect sites are nonequivalent, one expects to have formation energy distributions and also a distribution of structural parameters. In that context, it is important to study a large number of defect sites. The basis set used is double-zeta polarized *sp* orbitals for silicon and oxygen (basis optimization done by Anglada *et al.*<sup>34</sup>).

To validate the accuracy of the basis set chosen, we have compared the SIESTA results to two other first-principles schemes, where the error due to the noncompleteness of the basis set can be controlled. We used a  $\beta$  version<sup>35</sup> of PWSCF

TABLE II. Mean first-neighbor distances and full width at half maximum (FWHM) in the EPMD silica models and in the silica glass.

	108 atoms	192 atoms	648 atoms	Experiment (Ref. 33)
$d(\text{Si-Si})(\text{\AA})$	3.16	3.07	3.16	3.12
FWHM ( $\text{\AA}$ )	0.28	0.21	0.23	
$d(\text{Si-O})(\text{\AA})$	1.60	1.61	1.60	1.62
FWHM ( $\text{\AA}$ )	0.07	0.08	0.06	
$d(\text{O-O})(\text{\AA})$	2.61	2.76	2.58	2.65
FWHM ( $\text{\AA}$ )	22	25	24	

TABLE III. Ring statistics in the sense of King (Ref. 23) of the EPMD silica models.

Ring order	108 atoms	192 atoms	648 atoms
2	0	0	0
3	0.167	0.047	0.069
4	0.556	0.500	0.537
5	3.194	2.297	1.866
6	2.028	2.391	1.995
7	0.056	0.750	1.208
8	0	0.016	0.319
9	0	0	0.046
10	0	0	0



TABLE IV. Density of the first-principles amorphous models.

	SIESTA	PWSCF	VASP
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.19	2.18	2.23

within the LDA, with norm-conserving pseudopotentials and an energy cutoff of 80 Ry. We have also performed calculations with VASP (Refs. 36–38) within the projector augmented wave (PAW) approach,<sup>38</sup> using an energy cutoff of 500 eV ( $\sim 37$  Ry). The atomic positions and cell parameters are relaxed by the conjugate gradient method. In the VASP calculations, in the case of defective silica, the atomic positions are relaxed at constant volume.

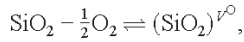
As shown in Tables IV–VI, the densities and structures of the silica models after the first-principles relaxation are very close for all the methods used. Of course these results only show that the basis is complete enough to give an accurate description of the glass structure. In Sec. IV we compare the three codes in the context of defect state calculations.

### III. THE DEFECT STATE CALCULATIONS

The ground state energy of the system with one defect is obtained by adding (interstitials) or removing (vacancies) an atom and relaxing the resulting structure, atomic positions, and cell parameters by first principles. We perform ground state energy calculations for all of the 72 oxygen vacancy and interstitial sites, for all of the 36 silicon vacancy sites, and for 84 silicon interstitial sites, using the same methods and parameters as in the first-principles relaxation of the nondefective silica (Sec. II C). In the case of interstitial silicon the starting points of the extra silicon atom were chosen at random among the centers of the rings of the structure. 120 such starting points have been selected, giving rise to 84 stable, or metastable, different configurations of the defect.

For the formation energy calculations we suppose that SiO<sub>2</sub> is in equilibrium with the O<sub>2</sub> molecular gas, according to the following reactions and equations:

*Oxygen vacancy:*



$$E_f^{\nu\text{O}} = E_{\text{supercell}}^{\nu\text{O}} - \left( E_{\text{supercell}} - \frac{1}{2}E(\text{O}_2) \right).$$

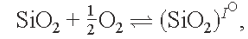
TABLE V. Mean angles in the first-principles amorphous models.

	SIESTA	PWSCF	VASP
Si-Si-Si	107.8°	108.6°	108.5°
Si-Si-O	86.2°	86.0°	86.0°
O-Si-O	109.0°	109.4°	109.4°
Si-O-Si	142.5°	145.1°	144.9°
O-O-O	98.4°	98.7°	98.4°
O-O-Si	87.0°	86.8°	86.8°

TABLE VI. Mean first-neighbor distances in the first-principles amorphous models.

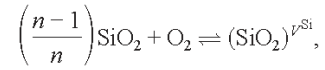
	SIESTA	PWSCF	VASP
$d(\text{Si-Si})(\text{\AA})$	3.07	3.08	3.12
$d(\text{Si-O})(\text{\AA})$	1.63	1.62	1.61
$d(\text{O-O})(\text{\AA})$	2.75	2.73	2.63

*Oxygen interstitial:*



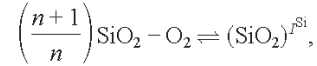
$$E_f^{i\text{O}} = E_{\text{supercell}}^{i\text{O}} - \left( E_{\text{supercell}} + \frac{1}{2}E(\text{O}_2) \right).$$

*Silicon vacancy:*



$$E_f^{\nu\text{Si}} = E_{\text{supercell}}^{\nu\text{Si}} - \left[ \left( \frac{n-1}{n} \right) E_{\text{supercell}} + E(\text{O}_2) \right].$$

*Silicon interstitial:*



$$E_f^{i\text{Si}} = E_{\text{supercell}}^{i\text{Si}} - \left[ \left( \frac{n+1}{n} \right) E_{\text{supercell}} - E(\text{O}_2) \right].$$

Here  $E_f$  is the defect formation energy,  $E_{\text{supercell}}$  is the energy of a perfect silica supercell containing  $n$  tetrahedra, and  $E_{\text{supercell}}^{\nu}$  or  $E_{\text{supercell}}^i$  is the energy of the silica supercell with a point defect, containing now  $n-1$  or  $n+1$  silicon/oxygen atoms, depending on the defect being a vacancy or an interstitial. The ground state energy of the oxygen molecule is calculated with spin polarization.

### IV. VALIDATION OF THE BASIS SET

In order to confirm that our LCAO basis set is reliable also for the defect properties, we have calculated defect formation energies in  $\alpha$ -quartz as well as a few defects, three for each of silicon and oxygen, on the same sites of the glass model, with both approaches, the atomic and plane wave bases.

In the case of the oxygen vacancy, there is a good agreement between SIESTA and PWSCF. Conversely, the formation energies given by VASP are systematically higher by 0.2 eV (see Tables VII and VIII and Fig. 3). We can, *a priori*, attribute this systematic difference to two causes: the lack of volume relaxation in our VASP calculations or the different first-principles approaches, PAW in the case of VASP and norm-conserving pseudopotentials in the cases of SIESTA and PWSCF, resulting in a different description of Si-O and Si-Si bonds. Some calculations at constant hydrostatic pressure with VASP have shown that the major contribution to this 0.2

TABLE VII. Defect formation energies, in eV, in a 72-atom  $\alpha$ -quartz supercell, where  $V_O$  and  $IO$  refer, respectively, to oxygen vacancy and oxygen interstitial, and  $V_{Si}$  and  $ISi$  to silicon vacancy and silicon interstitial.

Defect type	SIESTA	PWSCF	VASP
$V_O$	5.58, 5.59 (108 atoms)	5.58	5.80
$IO$	1.92, 1.80 (108 atoms)	1.84	
$V_{Si}$	4.79	4.51	4.58
$ISi$	13.67	13.78	14.34

eV difference should come from the second cause, the description of the Si-O and Si-Si bonds. Indeed, the cohesive energy of bulk silicon is lower in the VASP calculations and the formation energy of silica is higher. This means that the Si-O bond is more stable and the Si-Si bond is less stable compared to the SIESTA and PWSCF calculations. In the case of oxygen vacancies, two Si-O bonds are broken and one Si-Si bond is formed. As it is less favorable to break Si-O bonds and to form Si-Si bonds in the VASP calculations than in the SIESTA and PWSCF ones, this gives a higher formation energy of oxygen vacancies for VASP.

In a few cases for oxygen interstitials, the formation energy differences between SIESTA, PWSCF, and VASP may reach 0.5 eV. As is well established,  $SiO_2$  displays a large number of local structural conformations, corresponding to rotations of tetrahedra (see Stoneham *et al.*<sup>9</sup>), which are metastable with respect to the true ground state. The different relaxation methods, i.e., different Hamiltonian and different conjugate gradient algorithms, will stop the system in different metastable positions. This is clearly observable in Fig. 4, where a few points, in one or the other code, escape the one-to-one linear relation. For instance, performing constrained relaxations around the silicon-silicon axis for one oxygen interstitial displaying a formation energy of 1.38 eV, we found a metastable minimum 0.91 eV higher.

For silicon vacancies, there is a good agreement between the three codes (Tables VII and IX). In silica, silicon vacancies may exhibit three different equilibrium structures, all involving O-O bonds. The comparison between SIESTA and VASP (Table IX) for these three structures shows that the LCAO basis reproduces the VASP results.

For silicon interstitials, where a Si-Si bond has to be formed, we find, as well as in oxygen vacancies, a systematic shift, of about 0.6 eV, between VASP formation energies and

TABLE VIII. Oxygen formation energies, in eV, in a 108-atom glass supercell; same notation as in Table VII.

Defect type	SIESTA	PWSCF	VASP
$V_O$	4.70	4.68	4.92
$V_O$	5.70	5.73	5.95
$V_O$	5.94	6.00	6.20
$IO$	1.62	1.86	1.75
$IO$	1.14	1.54	1.19
$IO$	1.31	1.25	1.31

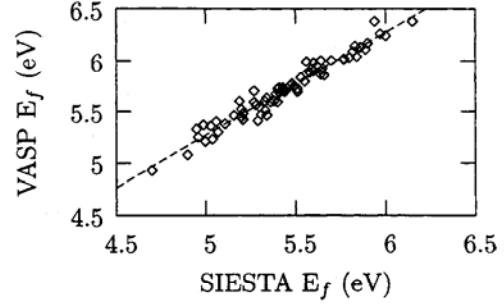


FIG. 3. Formation energies of the oxygen vacancies in a 108-atom silica glass, VASP versus SIESTA results. Fit parameters: slope = 1.005, intercept = 0.25 eV, correlation coefficient = 0.98.

the two other codes (Tables VII and IX). Clearly, the Si-Si bond in the VASP calculations is less favorable than in SIESTA and PWSCF calculations. The origin of this underbinding of silicon is certainly not in the PAW approach *per se*, but more likely lies in the manner the projectors have been implemented in VASP. To correct this peculiarity was not in the scope of this work, as soon as the main goal to validate the SIESTA basis was reached.

The energy discrepancies due to the relative noncompleteness of the localized basis set chosen for the SIESTA calculations are smaller than the energy discrepancies due to changes in first-principles scheme coming from small differences in the description of bonds. All those comparative calculations show that the basis set chosen is complete enough to give accurate results in the study of intrinsic neutral defects in the silica. The rest of the study has been therefore performed only with the SIESTA code.

## V. NEUTRAL SELF-DEFECTS IN A 108-ATOM SILICA GLASS

### A. Oxygen defects

The structures of the neutral oxygen vacancies and interstitials are found to be a Si-Si crystalline siliconlike bond and a Si-O-O-Si peroxy bridge, respectively, as in  $\alpha$ -quartz.<sup>8</sup> The bond length and formation energies are distributed. Fig-

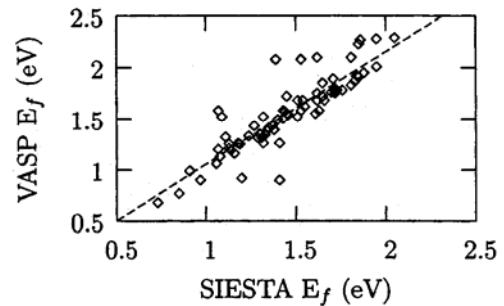


FIG. 4. Formation energies of the oxygen interstitials in a 108-atom silica glass, VASP versus SIESTA. Fit parameters: slope = 1.028, intercept = 0.048 eV, correlation coefficient = 0.85.

TABLE IX. Silicon formation energies, in eV, in a 108-atom glass supercell; same notation as in Table VII.

Defect type	SIESTA (eV)	VASP (eV)
$I/Si$	2.55	2.57
$I/Si$	3.95	3.88
$I/Si$	5.68	5.69
$I/Si$	12.03	12.63
$I/Si$	11.56	12.47
$I/Si$	12.54	12.84

ures 5 and 6 show the formation energies, which follow Gaussian-like distributions.

The mean oxygen vacancy formation energy and standard deviation are 5.44 eV and 0.3 eV, respectively. The mean formation energy of the Gaussian fit is 5.52 eV with a standard deviation of 0.3 eV. The Si-Si bond length spans from 2.2 to 2.6 Å, with an average value of 2.36 Å. The mean formation volume is  $-25.0 \text{ Å}^3$ .

The mean oxygen interstitial formation energy and standard deviation are 1.46 eV and 0.4 eV, respectively. The mean formation energy of the Gaussian fit is 1.60 eV with a standard deviation of 0.4 eV. The O-O bond length spans the 1.3 to 1.5 Å range, with an average value of 1.46 Å. The mean formation volume is  $6.6 \text{ Å}^3$ .

In silica, the average formation energy for the oxygen defects is lower by 0.15 and 0.34 eV for the vacancies and interstitials, respectively, than in  $\alpha$ -quartz. The average Frenkel pair formation energy is then 0.5 eV smaller than in  $\alpha$ -quartz. However, these results give a crucial information. Even if the medium- and long-range structure between quartz and silica glass is completely different, the structure and the formation energy of oxygen defects are very close. This can be understood only if the oxygen defect depends mainly on the local order. Indeed, the local first-neighbor order in silica glass is very well defined and very close to the crystalline tetrahedral arrangement, giving rise to high intensities of the pair correlation function first peak. In this picture, the distributions come from small deviations from the local perfect order, as we shall see below.

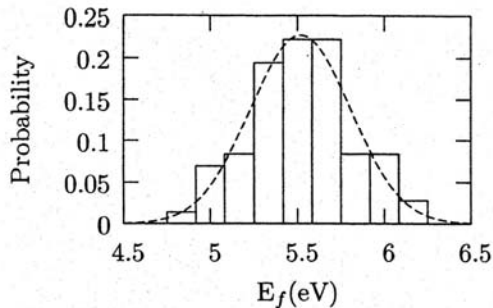


FIG. 5. Formation energy distribution of the oxygen vacancy in a 108-atom silica glass. Parameters of the Gaussian fit: mean value=5.52 eV, standard deviation=0.3 eV

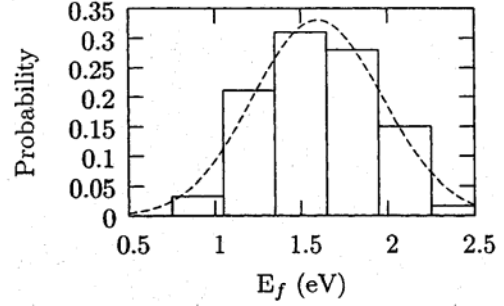


FIG. 6. Formation energy distribution of intrinsic-oxygen interstitial in a 108-atom silica glass. Parameters of the Gaussian fit: mean value=1.60 eV, standard deviation=0.4 eV.







### B. Silicon defects

The neutral silicon defects have a more complicated behavior than the neutral oxygen defects, and display many different equilibrium structures as shown in Table X, where only atoms with coordination anomalies and their first neighbors have been represented. In the case of the silicon vacancies, due to the relatively limited sampling (36 silicon vacancies) it is difficult to give a precise general behavior for the formation energies. We observe three different structures: an ozonyl bridge, a double peroxy bridge, and a single peroxy bridge plus two nonbridging oxygens. The double peroxy bridge corresponds to the structure of the neutral silicon vacancy in  $\alpha$ -quartz. When it is formed, the ozonyl bridge is the most stable structure with the smallest average formation energy (2.24 eV). The mean formation energy for all structures is 3.80 eV, 0.7 eV smaller than in  $\alpha$ -quartz,<sup>8,14,15</sup> and the mean formation volume is  $-1.88 \text{ Å}^3$ .

In the case of silicon interstitials, the results are summarized in Table X, where we give the various structures and mean formation energies as well as the probability of finding a defect site with a particular structure (see also Figs. 7 and 8). This probability is obtained from the number of defect introduction sites giving the specific defect structure divided by the total number of introduction sites. In the case of vacancies this last number is simply the number of tetrahedra; for interstitials it is the number of large cavities in the silica model used as introduction points for the extra silicon and giving rise to different defects (i.e., 84 sites as said above). By far the most probable structure is the Si-Si-O link ( $I^1$ ), where the silicon interstitial is inserted between a Si-O bond, as in  $\alpha$ -quartz. Similarly to the oxygen interstitial case, local minima exist around the Si-O defect axis. The energy differences between them may reach 1 eV. More complicated and compact defect structures are also found; one of the most interesting is the double-oxygen-vacancy-like structure ( $I^2$ ). The silicon interstitial is inserted on a Si-O bond and then the silicon atom bonds to a neighboring silicon, stealing one of its oxygens. This structure has the smallest formation energy, 11.52 eV on average, close to the formation energy of a bivacancy. Indeed, using the mean formation energy of an oxygen vacancy, resulting from the Gaussian fit of Fig. 5, in Sec. V A, and neglecting the contribution of the interaction between vacancies, the average formation energy of a diva-



TABLE X. Symbolic representation [silicon atoms (dark gray) and oxygen atom (light gray)] of the structure of silicon defects, where only atoms with coordination changes and their first neighborhood have been plotted; average formation energy ( $\langle E_f \rangle$ ); and structure probability of the silicon vacancies ( $V$ ) and interstitials ( $I$ ).

Defect type	Structure	$\langle E_f \rangle$ (eV)	Probability (%)
$V^1$		5.86	39 %
$V^2$		3.30	53 %
$V^3$		2.24	8 %
$I^1$		12.54	83 %
$I^2$		11.52	5 %
$I^3$	 , etc	13.37	12 %

cancy amounts to 11.04 eV. In the other cases, summarized by  $I^3$  in Table X, the inserted silicon produces a partial reconstruction in its neighborhood giving rise to three-coordinated oxygens. Their formation energies are, on average, higher than the other two cases ( $I^1$  and  $I^2$ ). The mean formation energy including all structures is 12.48 eV, 1.3 eV smaller than in  $\alpha$ -quartz,<sup>15</sup> and the mean relaxation volume is  $-41.5 \text{ \AA}^3$ .

## VI. DISCUSSION

In silica glass the medium- and long-range structures are markedly different from those in quartz and so also is the environment seen by each defect site. Conversely, the short-range structure, which means first-neighbor tetrahedra, is well defined and close to the first-neighbor tetrahedral order found in quartz or cristobalite.<sup>6</sup> The intrinsic oxygen defects have a single structure for each kind of defect type, the same as in  $\alpha$ -quartz. Their formation energies are distributed according to Gaussian distributions with a mean value close to the formation energy of oxygen defects in  $\alpha$ -quartz. Both

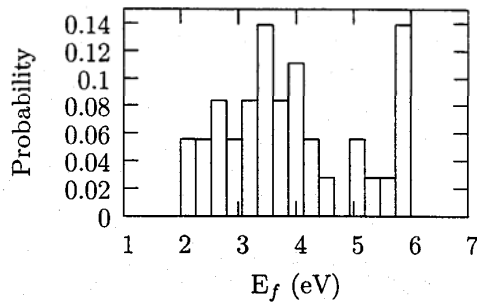


FIG. 7. Formation energy distribution of silicon vacancy in a 108-atom silica glass.

results point to the probable fact that the major contribution to the formation energy dispersions comes from variations of local properties. The formation energy dispersion is likely to depend on small deviations from the “perfect” first-neighbor tetrahedral order. The question is then how to characterize these small deviations.

Conversely, the silicon defects show several different structures. The mean formation energies corresponding to these structures are quite distinct. This could be the signature of a medium-range order dependence, typically second-neighbor distances, ring statistics on the defect site, or similar properties. However, as the most probable structures is always the same as in  $\alpha$ -quartz, we still expect to find a relation between formation energy and local glass structure, with nevertheless some blurring of the energy-structure relationship.

### A. Origin of the formation energy dispersion

As sketched above, the formation energy dispersion should depend on local structural fluctuations of undefected

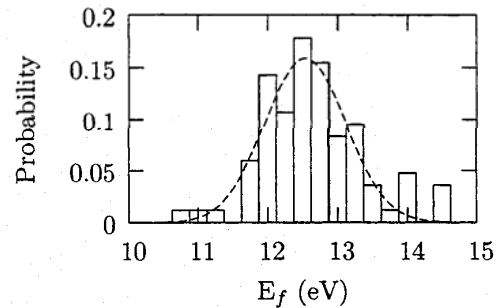


FIG. 8. Formation energy distribution of silicon self-interstitial in a 108-atom silica glass. Parameters of the Gaussian fit: mean value = 5.52 eV, standard deviation = 0.3 eV

silica, more likely in the case of oxygen defects than in silicon defects. We have searched for a structure dependence of the formation energies. We have investigated several structural parameters of the nondefective silica model, in particular, bond distances, Voronoi volumes, intra- and intertetrahedra angles, very strong ring statistics,<sup>28</sup> and the local stresses.

We have found a very clear dependence on the local stresses at the defect site before the introduction of the defect. It is possible to construct a simple model based on the Kanzaki forces and the dipole tensor,<sup>39–41</sup> to fully explain this behavior.

The formation energy of a defect in a uniformly deformed system under the homogeneous deformation  $\epsilon$  is

$$E_f = [\phi(R_0 + s + u_{ds}) + \Delta\phi(R_0 + s + u_{ds})] - \phi(R_0 + s) \quad (4)$$

where  $\phi$  is the potential energy function of the system,  $R_0$  are the positions in the unstrained system,  $s$  is the displacement from the reference positions produced by the strain ( $s = \epsilon \cdot R_0$ ),  $u_{ds}$  is the variation of the displacement due to the defect, and  $\Delta\phi$  is the variation of the potential energy function of the system due to the introduction of the defect. Expanding  $\phi$  around  $R_{0+s}$  to second order and  $\Delta\phi$  to first order in the defect perturbation,

$$\begin{aligned} E_f = & \left( \frac{\partial \phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}} \right)_{u_{ds}=0} \cdot u_{ds} \\ & + u_{ds} \cdot \left( \frac{\partial^2 \phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}^2} \right)_{u_{ds}=0} \cdot u_{ds} + \Delta\phi(R_0 + s) \\ & + \left( \frac{\partial \Delta\phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}} \right)_{u_{ds}=0} \cdot u_{ds} + O(u_{ds}^2) \end{aligned} \quad (5)$$

where the dot product “ $\cdot$ ” means a single index contraction. Under the assumption that at  $R_0 + s$  there is no net force in the system since it is in equilibrium, and applying the equilibrium condition to the system, we obtain

$$0 = u_{ds} \cdot \left( \frac{\partial^2 \phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}^2} \right)_{u_{ds}=0} + \left( \frac{\partial \Delta\phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}} \right)_{u_{ds}=0} \quad (6)$$

and then

$$u_{ds} = - \left( \frac{\partial^2 \phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}^2} \right)_{u_{ds}=0}^{-1} \cdot \left( \frac{\partial \Delta\phi(R_0 + s + u_{ds})}{\partial u_{ds}} \right)_{u_{ds}=0}, \quad (7)$$

where  $[\partial \Delta\phi(R_0 + s + u_{ds}) / \partial u_{ds}]_{u_{ds}=0}$  are the forces exerted by the defect. Inserting Eq. (7) in the expansion of Eq. (4), the formation energy may be written to second order in the defect perturbation as

$$E_f = \Delta\phi(R_0 + s). \quad (8)$$

Expanding the right hand side of Eq. (8) around  $s$ , we get

$$E_f = \Delta\phi(R_0) + s \cdot \left( \frac{\partial \Delta\phi(R_0)}{\partial s} \right) = \Delta\phi(R_0) - P^H : \epsilon \quad (9)$$

where the double dot “ $\cdot$ ” means a double index contraction, and  $P^H$  is the dipolar tensor within Hardy’s approximation,<sup>39,40</sup> defined as the tensor product of the forces exerted by the defect on the reference system ( $\{R_0\}$ ):

$$P^H = - \left( \frac{\partial \Delta\phi(R_0 + s)}{\partial s} \right)_{s=0} \otimes R_0. \quad (10)$$

The formation energy of a defect under a homogeneous global strain is a linear function of the Hardy dipolar tensor and the strain:

$$E_f = \Delta\phi(R_0) - P^H : \epsilon. \quad (11)$$

To the same level of approximation,  $\epsilon$  could be rewritten as a function of the stress tensor; then we get

$$E_f = \Delta\phi(R_0) - P^H : C^{-1} : \sigma, \quad (12)$$

where  $C$  is the elastic constant tensor and  $\sigma$  is the stress tensor.

In a glass, each local volume is strained in some way, with respect to the perfect tetrahedral order. To summarize, each local volume indexed by  $i$  is strained by  $\epsilon_i$ . If we suppose that the dipolar tensor has a range smaller than the range of homogeneity of  $\epsilon_i$ , the global strain of Eq. (11) may be replaced by the local strain  $\epsilon_i$ . This local  $\epsilon_i$  may be rewritten as  $C^{-1} : \sigma_i$ , where  $C$  is the elastic constant tensor and  $\sigma_i$  is the local stress tensor in the local space volume indexed by  $i$ , giving the following formation energy expression:

$$E_f^i = \Delta\phi(R_0) - P^H : C^{-1} : \sigma_i. \quad (13)$$

Equation (13) predicts a linear behavior between the formation energies and the local stress.  $C$ , as a multiplicative factor between the local strain and the local stress, may vary between each local volume, and this fact would be a source of departure from the linear behavior of Eq. (13).

The local space volume where the local stress is calculated can be chosen from the atomic scale up to the medium-range scale, but one has to be careful about its size. Indeed, if the region is larger than the range of the local stress fluctuations then the local stress will be averaged and the relevant fluctuations will be lost. We choose to characterize local stress fluctuations only on an atomic scale using the definition of atomic stress tensor proposed by Vitek and Egami,<sup>42</sup> based on the work of Martin and Co-workers.<sup>43,44</sup>

The local stress calculations are performed using the empirical interaction model. As the EPMD glass structure and the first-principles structure are very close to each other<sup>18</sup> (see also Secs. II B and IV), the EPMD atomic stress may be used as a measure of the local distortions. As we are interested in the origin of the formation energy dispersions, even if the absolute energy reference between EPMD and the first-principles methods is different, we expect that we get the same energy variations due to local distortions of the first-neighbor tetrahedral order.

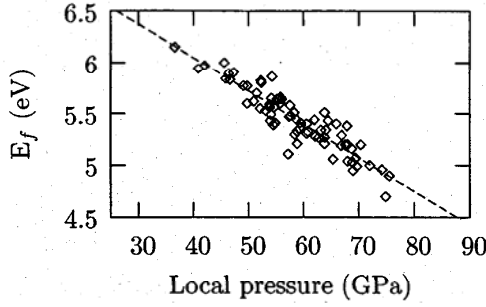


FIG. 9. Oxygen vacancy formation energies versus the initial local stress. The correlation coefficient for the linear regression is 0.92.

Within the first-order approximation in strain, and assuming pairwise interaction potentials, the atomic stress tensor is written as

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2\Omega} \left( \frac{-2P_i^\alpha P_i^\beta}{m_i} + \sum_j^N f_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \right) \quad (14)$$

where  $r_{ij}$  is the relative coordinate of particles  $i$  and  $j$ ,  $P_i$  is the conjugate momentum of particle  $i$ , and  $f_{ij}$  is the force.  $N$  and  $\Omega$  are the total particle number and the mean atomic volume, respectively.

In the case of oxygen defects, shown in Figs. 9 and 10, we plotted the formation energy of a defect at a given site as a function of the atomic pressure before the defect creation. The agreement between the results and the model is very good. The correlation coefficients of the linear fits are 0.92 and 0.84 for the vacancies and the interstitials, respectively. Clearly, the formation energy dispersions are related to deviations from the perfect first-neighbor tetrahedral order. In the plots we have only taken into account the local pressure; if to this local pressure we add an invariant representing some local shear stress, then the dispersion is reduced. Indeed, Eq. (13) is a relation between the formation energy dispersion and the whole local stress tensor. But there still exists a residual dispersion which may come from intrinsic

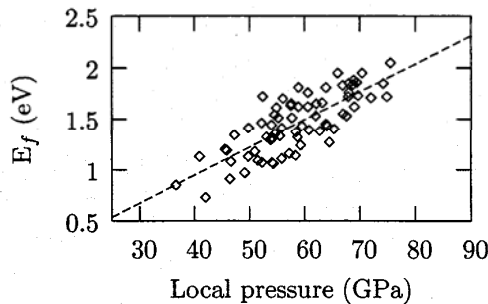


FIG. 10. Oxygen interstitial formation energies versus the initial local stress. The correlation coefficient for the linear regression is 0.84.

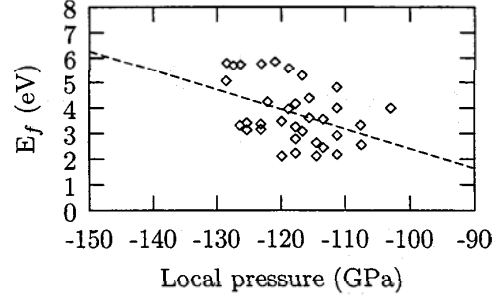


FIG. 11. Silicon vacancy formation energies versus the initial local stress.

approximations in the model, which is only of second order in defect-induced displacements, as well as from the nonlinearity implied in the breaking and/or formation of bonds.

In the case of silicon defects, the relation is also verified but with higher dispersions, as shown in Figs. 11 and 12. In the interstitial case we have used only the formation energies of silicon interstitials which belong to the  $I^1$  group from Table X. For vacancies the dispersion is so high that only a tendency may be extracted from the relation plotted in Fig. 11. As already pointed out above, the fact that silicon defects exhibit different structures is the fingerprint that not only short-range factors are implied in the structure and formation energy variations.

#### B. System size convergence of the formation energy distributions

The model sketched above allows us to extrapolate the behavior observed on small systems to larger ones. To validate this idea we have built, with the same procedure described in Sec. II A, a silica model including 192 atoms and calculated the formation energy of oxygen vacancies on 28 vacancy sites. As shown in Fig. 13 the models for the 108-atom system and the 192-atom system exhibit the same slope and  $y$  intercept. The extrapolation of the 192-atom linear regression to the complete vacancy sites (128 vacancy sites) gives an average formation energy of 5.44 eV with a stan-

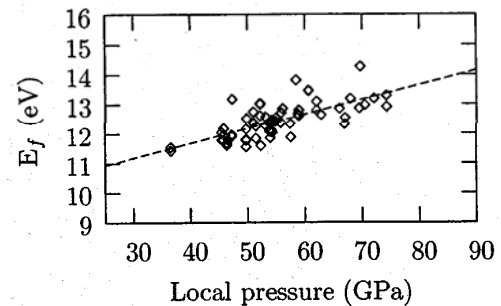


FIG. 12. Silicon interstitial formation energies versus the initial local stress. The correlation coefficient for the linear regression is 0.67.



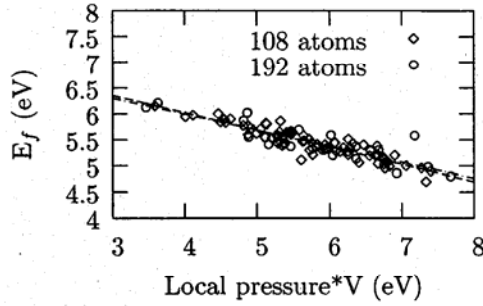


FIG. 13. Oxygen vacancy formation energies versus the initial local pressure for the 108-atom and 192-atom supercells, where  $V$  is the mean atomic volume. The correlation coefficient for the linear regression of the 192-atom system is 0.84.

dard deviation of 0.30, the same values for the average formation energy and standard deviation as those for the 108-atom silica (see Sec. V A). The point to point mean error between the two linear regression (108 atoms and 192 atoms) is 0.03 eV.

As far as oxygen vacancies are concerned, and considering the errors of the model, the 108-atom silica supercell seems large enough for a good description of the mean defect formation energy and its fluctuations. We expect that this is also the case for oxygen interstitials which also show a close correlation between local stress and formation energies.

The stress dispersion in an even larger system, 648 atoms, is also in perfect agreement with this conclusion. The extrapolated mean formation energy is found to be 5.40 eV with a standard deviation of 0.26 eV.

### C. Comparison with diffusion experiments

A comparison of our results with experiments cannot be done directly. Indeed, the only information on defect formation energy values comes from the measure of activation energies in diffusion experiments. Furthermore, looking at the results, the average migration barriers of neutral oxygen defects have to be close to the migration barriers found in  $\alpha$ -quartz.<sup>8</sup> We already have shown that for oxygen defects the structures and formation energies are similar to those of quartz and that this similarity comes from their very local character. We have already calculated some migration barriers for oxygen defects and these preliminary results are close in energy and in migration path to the quartz results. In the homogeneous regime, where silica is in equilibrium with itself, the activation energy for the network oxygen migration is therefore expected to be about 4.6 eV, taking into account half of the mean formation energy of a Frenkel pair in silica glass and the interstitial migration barrier in quartz of 1.2 eV.<sup>8</sup> Using our preliminary results pointing to a migration barrier of 1.4 eV, we find an activation energy of 4.8 eV. Both results are in good agreement with the experimental measurement<sup>45</sup> of 4.7 eV. This agreement strengthens our confidence in the predictive power of our calculations of formation energies. An exhaustive description of migration barriers will be the aim of a further study.

## VII. CONCLUSION

In the context of the study of the long-term aging of silica glasses, we have performed a systematic study of neutral self-defects in a silica glass model by first principles. Combining empirical potential molecular dynamics and first-principles calculations we successfully adjusted a procedure allowing to obtain amorphous networks displaying a structure close to the experimental one, free of artefacts due to the numerical generation of the glass model itself and at a low CPU time cost.

In order to determine the whole distribution of defect formation energies and structures we needed a quick enough method for ground state calculations. We chose then a first-principles method where the wave functions are projected onto a localized pseudo-atomic orbital basis set. Reducing the number of basis vectors is a way to reduce the computational effort. Of course, the results had to be compared to other methods which do not suffer from the uncertainty due to the basis set choice. We have compared plane wave basis set codes (PWSCF and VASP) and a localized pseudo-atomic orbital basis set code (SIESTA), showing that both methods give the same results within an error that we attribute mainly to differences in the first-principles scheme. These differences result in small variations in silica formation energy,  $O_2$  cohesion, and silicon bulk cohesion.

We have found that the defect formation energies and structures are distributed. In the case of oxygen defects (vacancies and interstitials), the formation energy distribution is mainly due to local distortions which may be quantified using the local stress. The relation between local stress and energy dispersion is linear according to Eq. (13). With this model, we show, by comparing the results for different silica sizes, that the 108-atom glass model is statistically representative, in terms of mean formation energy and formation energy fluctuations, of oxygen defects in a silica glass. In the case of silicon defects, as the induced displacements are important, the linear expansion is no longer valid. As discussed, the formation energy of silicon defects exhibits a stronger dependence on nonlocal properties than oxygen defects. A larger system is probably needed to take into account accurately the formation energy fluctuations. However, the 108-atom silica model gives a first insight into the variety and the energy scales of defect types. For instance, it is clearly shown that the average formation energy of silicon defects in a silica glass is definitively lower than in quartz.

Concerning the comparison with diffusion experiments, our first migration results are in good agreement with the experimental migration activation energy for intrinsic oxygen.

## ACKNOWLEDGMENTS

We wish to acknowledge all the collaborators from the laboratory, with special thanks to Professor M. Heritier (Paris XI) for his support and to J. Dalla Torre whose vision of atomic stress was a source of inspiration.<sup>46</sup>

# Sélection de publications

MARTIN-SAMOS *et al.*

PHYSICAL REVIEW B **71**, 014116 (2005)

\*Present address: Service de Recherche en Métallurgie Physique, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

- <sup>1</sup>L. Martin-Samos, Y. Limoge, N. Richard, J.-P. Crocombette, G. Roma, E. Anglada, and E. Artacho, *Europhys. Lett.* **66**, 680 (2004).
- <sup>2</sup>D. C. Allan and M. P. Teter, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3247 (1990).
- <sup>3</sup>K. C. Snyder and W. Fowler, *Phys. Rev. B* **48**, 13238 (1993).
- <sup>4</sup>C. M. Carbonaro, V. Fiorentini, and S. Massidda, *J. Non-Cryst. Solids* **221**, 89 (1997).
- <sup>5</sup>D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3447 (1998).
- <sup>6</sup>N. Capron, S. Carniato, A. Lagraa, G. Boureau, and A. Pasturel, *J. Chem. Phys.* **112**, 9543 (2000).
- <sup>7</sup>A. Pasquarello, *Appl. Surf. Sci.* **166**, 451 (2000).
- <sup>8</sup>G. Roma, Y. Limoge, and S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4564 (2001).
- <sup>9</sup>A. M. Stoneham, M. A. Szymanski, and A. L. Shluger, *Phys. Rev. B* **63**, 241304 (2001).
- <sup>10</sup>Z.-Y. Lu, C. J. Nicklaw, D. M. Fleetwood, R. D. Schrimpf, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 285505 (2002).
- <sup>11</sup>J. R. Chelikowsky, D. J. Chadi, and N. Binggeli, *Phys. Rev. B* **62**, R2251 (2000).
- <sup>12</sup>M. A. Lamkin, F. L. Riley, and R. J. Fordham, *J. Eur. Ceram. Soc.* **10**, 347 (1992).
- <sup>13</sup>A. Bongiorno and A. Pasquarello, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 125901 (2002).
- <sup>14</sup>G. Roma and Y. Limoge, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **202**, 120 (2003).
- <sup>15</sup>G. Roma and Y. Limoge, *Phys. Rev. B* **70**, 174101 (2004).
- <sup>16</sup>P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
- <sup>17</sup>J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, J. J. A. García, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- <sup>18</sup>M. Benoit, S. Ispas, P. Jund, and R. Jullien, *Eur. Phys. J. B* **13**, 631 (2000).
- <sup>19</sup>B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).
- <sup>20</sup>K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, *Phys. Rev. B* **54**, 15808 (1996).
- <sup>21</sup>P. Vashishta, R. Kalia, and J. P. Rino, *Phys. Rev. B* **41**, 12197 (1990).
- <sup>22</sup>J. P. Rino, I. Ebbsjo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta,

*Phys. Rev. B* **47**, 3053 (1993).

- <sup>23</sup>S. V. King, *Nature (London)* **47**, 3053 (1967).
- <sup>24</sup>C. S. Marians and L. W. Hobbs, *J. Non-Cryst. Solids* **119**, 269 (1990).
- <sup>25</sup>C. S. Marians and L. W. Hobbs, *J. Non-Cryst. Solids* **124**, 242 (1990).
- <sup>26</sup>K. Goetzke and H.-J. Klein, *J. Non-Cryst. Solids* **127**, 215 (1991).
- <sup>27</sup>L. W. Hobbs, C. E. Jesurum, V. Pulim, and B. Berger, *Philos. Mag. A* **78**, 679 (1998).
- <sup>28</sup>X. Yuan and A. Cormack, *Comput. Mater. Sci.* **24**, 343 (2002).
- <sup>29</sup>J. M. Nedelec and L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* **255**, 163 (1999).
- <sup>30</sup>L. van Brutzel, Ph.D. thesis, Univ. Paris VI, France, 2000.
- <sup>31</sup>J. R. G. D. Silva, D. G. Pinatti, C. E. Anderson, and M. L. Rudee, *Philos. Mag.* **31**, 713 (1975).
- <sup>32</sup>P. G. Coombs, J. F. D. Natale, P. J. Hood, E. K. McElfresh, R. S. Wortman, and J. F. Shackelford, *Philos. Mag. Lett.* **51**, L39 (1985).
- <sup>33</sup>R. L. Mozzi and B. E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 164 (1969).
- <sup>34</sup>E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho, *Phys. Rev. B* **66**, 205101 (2001).
- <sup>35</sup>S. Baroni, A. D. Corso, S. de Gironcoli, and P. Giannozzi, <http://www.PWSCF.org>
- <sup>36</sup>G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, RC558 (1993).
- <sup>37</sup>G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- <sup>38</sup>G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- <sup>39</sup>J. Hardy, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 2009 (1968).
- <sup>40</sup>H. Schober and K. Ingle, *Philos. Mag. A* **59**, 575 (1980).
- <sup>41</sup>M. Gillan, *Philos. Mag. A* **48**, 903 (1983).
- <sup>42</sup>V. Vitek and T. Egami, *Phys. Status Solidi B* **144**, 145 (1987).
- <sup>43</sup>N. Chetty and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **45**, 6074 (1992).
- <sup>44</sup>O. H. Nielsen and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **32**, 3780 (1985).
- <sup>45</sup>J. C. Mikkelsen, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1187 (1984).
- <sup>46</sup>J. Dalla Torre, J.-L. Bocquet, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin, and P. Mur, *J. Appl. Phys.* **92**, 1084 (2002).
- <sup>47</sup>A ring is a closed path.
- <sup>48</sup>An  $n$ -membered ring is a closed path formed by  $n$  units. In the  $\text{SiO}_2$  case the units are  $\text{SiO}_4$  tetrahedra.



## Sélection de publications

**Article P10**

*Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium doped zircon*

J.P. Crocombette, D. Ghaleb

Journal of Nuclear Materials **295**, 167 (2001)



ELSEVIER

Journal of Nuclear Materials 295 (2001) 167–178

**journal of  
nuclear  
materials**

www.elsevier.nl/locate/jnucmat

# Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium-doped zircon

Jean-Paul Crocombette <sup>a,\*</sup>, Dominique Ghaleb <sup>b</sup>

<sup>a</sup> CEA, CEREM-SRMP, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette cedex, France

<sup>b</sup> CEA, DCCIDRRV/SCD, CE Valrho BP171, 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France

Received 13 September 2000; accepted 19 March 2001

## Abstract

Molecular dynamics (MD) with empirical potentials of the Born–Mayer–Huggings (BMH) type has been used to study irradiation damage in pure and uranium-doped zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ). Displacement threshold energies (DTE) have been calculated and displacement cascades (DC) initiated by  $\alpha$ -decay recoil nuclei have been modeled. A DC directly produces an amorphous core inside the cascade track, with a structure identical to the one of fully amorphous material. The analysis of the disorder of cations first neighbors shell shows that the cascade track has a concentric shape with decreasing disorder from the core to the outer shell of the track. In the amorphous zone, some silicon atoms are connected to each other, indicating the appearance of  $\text{SiO}_2$ -rich and  $\text{ZrO}_2$ -rich nanophases. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 02.70.Ns; 61.80.Jh; 61.82.Ms

## 1. Introduction

Zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) is a mineral of high interest for nuclear industry. Indeed it is considered as an actinide bearing phase for nuclear waste management, especially for weapons-grade plutonium or  $\text{UO}_2$  spent fuel in the United States [1]. In France, due to its simple structure and chemical composition, it is regarded as a model material for possible new actinides confinement matrices. Actinides confining material will be subject to  $\alpha$ -decay damage.  $\alpha$  disintegrations are characterized by the emission of an  $\alpha$  particle and a recoil nucleus. The  $\alpha$  particle initially has an energy of 4–6 MeV. It dissipates most of its energy by ionization processes and only produces a few hundred of isolated atomic displacements along its path. On the opposite, nearly the whole all energy of the recoil nucleus is lost through elastic collisions with atoms in the structure, producing displacement cascades (DC) of a few thousand atoms re-

sulting in highly localized damage [2]. These DC are the subject of the present study. With accumulating  $\alpha$ -decay damage, zircon undergoes a radiation induced transition to an amorphous (or metamict) state. Such metamictization appears in many minerals considered for actinides storage [3]. In this context, the amorphization of zircon has important drawbacks: it causes an important swelling of the material [4] along with a decrease in hardness (40%) and bulk modulus (60%) [5]. Both swelling and hardness decrease strongly modify the mechanical behavior of zircon matrices. Moreover, the leaching rate of zircon rises dramatically with increasing metamictization. Fully amorphous zircon has a leaching rate ( $1.8 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ ) sixty times larger than crystalline material ( $2.9 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ ) which leads to an important increase in actinides loss rates [6]. Experimentally it is known that above 1960 K zircon totally decomposes into  $\text{ZrO}_2$ - and  $\text{SiO}_2$ -rich phases [7]. In natural metamict zircons no decomposition can be seen, but metamict zircons commonly experience a partial or complete decomposition upon annealing prior to recrystallization (see [8] and references therein). Direct decomposition under irradiation at high temperature

\* Corresponding author.

E-mail addresses: jpcrocombette@cea.fr (J.-P. Crocombette), dghaleb@cea.fr (D. Ghaleb).

has also been observed in an ion bombardment experiment [9]. Such decomposition, if it happened in an actinide disposal context, would greatly affect the retention properties of the material. Actinides being poorly accommodated in quartz or zirconia, an accumulation of radioactive material would occur along the grain boundaries or at the frontier between the different phases. Such an accumulation would enhance diffusion as it would proceed through shortcuts in grain boundaries and thus lead to actinide release.

In spite of many experimental studies on radiation effects in zircon [10], little is known about the elementary processes of radiation damage and induced amorphization or decomposition. We aim in this study to obtain, by molecular dynamics (MD) simulation, some information, at atomic level, about the DC created along the recoil nucleus trajectory by atomic collisions and about the structural modifications due to these cascades in pure and uranium-doped zircons. MD simulation has the great advantage that it permits the realistic treatment of the atomic motions and naturally include the crystal structure effects. With this method, it is therefore possible to calculate the displacement threshold energies (DTE) needed as an input for more macroscopic models e.g. as binary collisions models such as TRIM [11]. One can also reproduce all the atomic movements that take place during the DC. The main disadvantage is that such simulations are computationally very demanding. As a consequence only quite small impulsions for the primary knocked on atom (PKA) can be considered. Moreover, the simulated time is limited to a few tens of picoseconds. It is not possible within MD simulation to predict the long term response, dominated by diffusion events, of the material. However, a good description of the elementary processes during the DC and in the next picoseconds proves necessary to understand the irradiation damages on the whole.

The paper is organized as follow: first the empirical potentials we used are described and their validity is assessed. In the next part DTE in zircon are calculated and analyzed. The following part deals with DC modeling. Some specific details of methodology of DC modeling are given, then results concerning DC unfolding and the structure of the cascade tracks are presented. In the discussion part, some information relevant to amorphization and decomposition are drawn from our results.

## 2. Empirical potentials

### 2.1. Parameters

We use empirical potentials to mimic the interaction between ions in zircon. A very accurate description of mineral structures can be obtained using empirical potentials. The best empirical potentials include the ion polarization effects, for instance by using a shell model [12] in which the electronic cloud is linked to the core ion by a spring of constant stiffness. But DC cannot be modeled with such a kind of potentials. Indeed, under ballistic collisions, some ion cores experience a very fast increase of their kinetic energies. As electrons shells do not experience such collisions, an artificial and unrealistic separation appears between the ion cores and their electron shell. Therefore it is not possible for DC modeling to separate the position of the electrons shells and of their ion cores. Hence, only empirical potentials of the rigid ion model type can be used. We chose two-bodies empirical potentials of the Born–Mayer–Huggins (BMH) type for our simulations. For each pair of atom types  $i$ – $j$  the interaction potential:

$$\phi_{ij} = b \left( 1 + \frac{q_i}{n_i} + \frac{q_j}{n_j} \right) \exp \left( \frac{\sigma_i + \sigma_j + r_{ij}}{\rho_{ij}} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

where  $q_i$  and  $q_j$  are the formal charges of ions  $i$  and  $j$  (i.e., +4 for cations and –2 for oxygen);  $n_i$  and  $n_j$  are the numbers of valence shell electrons ( $n_i = 8$  for all ions in our case).  $b$ ,  $\rho_{ij}$  and  $\sigma_i$  are adjustable parameters (see Table 1). The first part of the potential is a short range repulsion, the second part is the long range Coulomb interaction. The cut-off radius of the exponential term is 6.7 Å. The Coulomb term has been calculated thanks to an Ewald summation technique [13] with an interaction range (Ewald parameter)  $\eta$  of 4.36 Å. The cut-off radius in real space for this term is 11.2 Å. In reciprocal space the summation on  $\vec{K}$  vectors has been made on all vectors with components  $K_u$  smaller than  $5 \times \pi/L_u$ , where  $L_u$  is the dimension of the box along the  $u$  dimension ( $u = x, y$  or  $z$ ). MD, using the standard Verlet algorithm [14], and conjugate gradient energy minimizations were performed with a code used for simulating DC in metals and nuclear glasses developed by Doan [15] and Delaye [16–18]. The parameters of the potentials were taken equal to those used by Delaye [16] except for  $\sigma_{Zr}$  which was reduced by 10% to ensure a better

Table 1  
Parameters used for pair potentials

$b = 0.221$ eV; $\rho_{ij} = 0.29$ Å except $\rho_{O-O} = 0.35$ Å and $\rho_{U-O} = 0.40$ Å; $C_{U-O} = 65.4$ eV Å <sup>6</sup>				
	Si	O	Zr	U
$\sigma$ (Å)	1.11	1.42	1.31	2.019

agreement with experimental data. The uranium ions ( $U^{4+}$ ) interact with surrounding ions with the same potentials than the other ions, except that a supplementary term ( $-C/r^6$ ), which represents the dipolar interactions between the atoms, has been introduced for uranium–oxygen interactions [18]. During the DC, atoms can get very close to each other. In this case their interaction, for interatomic distances smaller than 1 Å, is represented by a Ziegler potential [11]. The two kinds of potentials are connected (between 0.9 and 1.0 Å) with a fifth order polynomial to ensure continuity of the potential and of its two first derivatives.

## 2.2. Validation of the potentials

The validity of the potentials has been checked on the structure of zircon [19] and the formation energies of point defects [20]. The zircon tetragonal structure, space group  $I_{41}/amd(D_{4h}^{19})$ , consists of dodecahedral  $ZrO_8$  groups forming edge-sharing chains parallel to the  $a$  axis and distorted  $SiO_4$  tetrahedral monomers forming edge-sharing chains with alternating  $ZrO_8$  groups parallel to the  $c$  axis [21]. In a perfect box without surface nor defect, zircon remains crystalline in our calculations up to 2500 K. Moreover, calculated characteristics of numerically quenched zircons exhibit good agreement with experimental values from both microscopic and macroscopic points of view (see Table 2). The  $c/a$  ratio is poorly reproduced. An accurate description of the electronic structure of the compound (including an extended  $k$  point sampling of the Brillouin zone) proves necessary to get a correct value of the  $c/a$  parameter [19]. The quite high  $SiO_4$  tetrahedra distortion is only partially reproduced by our pair potentials. In common silica structures, the tetrahedra are much less distorted and it is of common practice to introduce three-body

terms to favor *perfect* O–Si–O angles. In the case of zircon the introduction of these terms would only worsen the results as the distortion are underestimated by our pair potentials.

Intrinsic point defects (Frenkel pairs, Schottky and anti-Schottky defects) formation energies have been calculated and compared with *ab initio* electronic structure calculations [20]. This proves a good way to further assess the validity of our empirical potentials. The formation energies estimated with empirical potentials are of the correct order of magnitude but are larger than energies calculated from first-principles by a factor ranging from 1.5 to 1.9 (see Table 3). Simulated zircon therefore proves stable as regards the introduction of point defects, which is quite satisfactory. The overestimation of the formation energies should mainly be due to the fact that the empirical potentials deal with formal charges and thus neglect the departure from the ionic configurations due to the partial covalency of the bonding.

## 3. Displacement threshold energies

DTE are important parameters that control the amount of radiation damage in a material [22]. They are defined, for each ion type, as the minimum amount of kinetic energy that should be transferred to an ion to permanently displace it from its original site. These quantities can be measured experimentally by various techniques such as optical and thermally stimulated spectroscopies, electron paramagnetic resonance, positron annihilation and electron microscopy. They are also important parameters for the modeling of irradiation damage accumulation by binary collision models such as TRIM [11].

Table 2

Comparison between calculated and experimental (in parenthesis) structural characteristics of zircon (from [19])

Si O distance (Å)	Zr O distance (Å)	O Si O angle	Equilibrium volume (Å <sup>3</sup> )	$c/a$ ratio	Bulk modulus (Gpa)
1.59 (1.62)	2.16 (2.13)	101° (97)	115 (116)	0.99 (0.91)	167 (225)
	2.36 (2.27)	113° (116)			

Table 3

Point defect formation energies ( $E_f$ ) in zircon (in eV)<sup>a</sup>

$E_f$	$O_{FP}$	$Si_{FP}$	$Zr_{FP}$	Schottky	AS
Empirical potentials	14.1	33.3	36.3	61.7	64.6
DFT-LDA	7.3	22.9	24.0	34.1	41.8
Ratio	1.93	1.45	1.51	1.79	1.53

<sup>a</sup> Comparison between BMH empirical potentials and *ab initio* electronic structure results (from [20]).  $O_{FP}$ ,  $Si_{FP}$  and  $Zr_{FP}$  denote the oxygen, silicon and zirconium Frenkel pairs, respectively. Schottky stands for the Schottky defect (6 vacancies) and AS denote the ‘anti-Schottky defect’ (6 interstitials). The last line indicates the ratio between values calculated by empirical potentials and by *ab initio* calculations.

In MD simulation DTE can be easily calculated, for each ion type, by giving, in various directions, a series of impulsions of increasing kinetic energy to an atom of the chosen type and following the subsequent atomic motions. In each direction, for low energies, after some atomic displacements, the knocked-on atom and all the other displaced atoms readily return to their original positions, leaving the crystal unperturbed. Beyond a certain energy the knocked-on atom does not return to its original site. In this case, at least one (sometimes more) Frenkel pair remains at the end of the simulation. The DTE of the given ion type is then the minimum among the various directions of these threshold energies. Another, conceptually less direct but computationally less demanding, method exists to calculate the DTE with empirical potentials. One determines, through a series of static calculations, the saddle point for the displacement of an atom from its original site to an interstitial position. The energy increase at the saddle point gives an estimation of the DTE. However using static calculation may lead to inaccurate description of the pair creation process. For instance, in some cases, the vacancy–interstitial pair is dynamically *unstable*. Dynamical calculations in these cases directly lead to their recombination. Static calculations do not allow such recombinations and therefore underestimate the DTE. Thus we think that dynamic calculations, even if they are heavier than static ones, lead to more reliable values for the DTE as they directly reproduce the physical process of Frenkel pair formation. For this reason, we chose to estimate the DTE in zircon using the dynamical procedure.

The calculation has been carried out in the NVE ensemble using a box containing 5184 atoms initially in a crystalline arrangement. It was ended after a simulated time of 0.3 ps. Longer simulations performed for some test cases showed that such a short simulated time was indeed sufficient, no subsequent evolution being noticeable. The Frenkel defect has then reached an energetically *metastable* configuration (i.e., subsequent recombinations of the vacancy–interstitial pair remains possible by a thermally activated diffusion process). The obtained values for DTE in pure zircon are indicated in Table 4. Few experimental figures are at our disposal to compare with our calculated values. On zircon itself only the DTE of zirconium has been estimated. It should lie between 41 and 97 eV [23]. For silicon in SiC the DTE is between 18 and 53 eV [22], and for oxygen in different

ceramics it ranges between 20 and 70 eV [22]. Our calculated values are compatible with these experimental estimations. They are compared in Table 4 with the results of static calculations [24,25] which are in general agreement with our figures except for the silicon DTE. Beyond the differences in potentials, the main source of divergence lies in the method used to calculate the DTE. As expected, static calculations lead to smaller values. Nevertheless, the imprecision due to the empirical potentials should be kept in mind. With the empirical potentials used in the present study, Frenkel pair formation energies are overestimated by a factor 2 for oxygen and 1.5 for cations (Table 3). So our calculated values may be overestimated by a comparable amount. They should in any case be regarded as an upper limit for real DTE. One can see that the cation DTE are much larger than the oxygen one. The assumption that is sometimes done in binary collision model that all DTE are equal in a given compound is therefore wrong in the present case. This difference may come from the fact that the cations are encapsulated in the shell of oxygen first neighbors. The destruction of this shell (needed for creating a cation Frenkel pair) costs quite a lot of energy.

#### 4. Displacements cascades

##### 4.1. Uranium doping

DC were modeled in pure and uranium-doped zircons. Uranium atoms have been placed in substitution for zirconium atoms. The simulation box used in DC modeling contains 139968 atoms built from the repetition, 18 times in each direction, of the 24 atom conventional unit cell of zircon. In this box three different amounts of uranium doping have been considered which correspond to three slightly different materials. In the first kind of box only one zirconium atom (on a total of 23328 zirconium atoms) is substituted by an uranium atom. This corresponds to what may happen in a natural mineral of small uranium content. In the second (resp. third) boxes 1000 (resp. 3000) uranium atoms have been randomly introduced so that 4% (resp. 12%) of the zirconium atoms have been substituted, which corresponds to a weight ratio of uranium dioxide of 6.1% (resp. 18.3%). These are closer to the possible situation of high level wastes where the actinide percentages, at present not well defined, should be quite large. Once numerically relaxed at constant ambient pressure the three boxes differ in sizes (see Table 5). The introduction of large uranium ions increases the volume of the box by a factor of 1.9% (resp. 5.6%) for 4% (resp. 12%) atomic doping. One can see that the volume increase varies linearly with doping (Vegard's law).

Table 4  
Calculated DTE in zircon (in eV)

	Zr	Si	O
Present calculation	90	98	32
Williford et al. [24]	90	20	53
Meis [25]	76	85	38

Table 5  
Characteristics of the calculated DC

DC number	1	2	3	4	5
U doping	Pure zircon		$4\%U$		$12\%U$
Size of the box (nm)	$11.43 \times 11.43 \times 11.32$		$11.52 \times 11.52 \times 11.37$		$11.67 \times 11.67 \times 11.47$
PKA energy (keV)	4.0	5.0	4.0	5.0	5.0
Cooling time (ps)	5	6	6	8	9
PKA trajectory length (nm)	4.8	3.7	4.1	3.2	5.2
Number of displaced atoms	Si:24 O:214 Zr:14	Si:72 O:413 Zr:54	Si:22 O:219 Zr:14	Si:38 O:322 Zr:32	Si:63 O:389 Zr:49
Number of disordered atoms	Si:26 Zr:84	Si:59 Zr:176	U:1 Si:41 Zr:101	U:2 Si:53 Zr:174	U:6 Si:69 Zr:174
Number of distorted atoms	Si:71 Zr:59	Si:121 Zr:85	U:6 Si:55 Zr:58	U:7 Si:121 Zr:67	U:8 Si:108 Zr:8
Swelling	+0.13%	+0.16%	+0.02%	+0.05%	+0.06%
Stored energy (eV)	302	479	200	314	251
Stored energy per atom (eV/at)	0.60	0.45	0.31	0.29	0.23

#### 4.2. DC modeling methodology

To initiate the DC, an impulsion is given to an uranium atom. Introducing this perturbation leads to a series of atomic collisions. We follow the movements of the atoms inside the simulation box until a metastable state is reached (for the time scales of our simulations i.e., picoseconds). Primary impulsions corresponding to kinetic energies of 4 and 5 keV have been considered. These energies are smaller than expected in real materials (around 70 keV) but they correspond to the maximum that we can tackle with our computer resources. The cascades have been calculated at constant volume. The average of the kinetic energies has been regularly calculated. It can be related to the temperature. In principle, this relation holds only for thermodynamical equilibrium but for convenience we shall still speak in terms of temperature. At the beginning of the simulation the crystal is in thermal equilibrium at 300 K. Afterwards the temperature of a 0.3 nm wide external layer is kept constant at 300 K to model the thermal bath constituted in reality by the outer part of the crystal. For this purpose, the velocities of the atoms in the outer layer are regularly rescaled to maintain the kinetic energy calculated as an average on all atoms in the layer at a constant value of 300 K. After the DC, in order to analyze the shape of the DC track, the box has been quenched, using a conjugate gradient algorithm, at constant pressure. We used a Parinello–Rahman-like algorithm [26], keeping the tetragonal shape of the box (i.e., maintaining constant angles), and adding a dissipation term on its movements. The mass of the box has been fixed to half the sum of the masses of the atoms contained in it. At the beginning of the cascade, the velocities of the ions can reach quite high values. It is therefore necessary to use a time step as short as  $10^{-5}$  ps to discretize the trajectories of the ions. After some  $10^{-3}$  ps, the maximum atomic velocity decreases and the time step of the simulation can be increased. This was accomplished routinely by adjusting the time step so that the maximum atomic displacement between two consecutive time steps is smaller than  $0.05 \text{ \AA}$ . Starting from  $1 \times 10^{-5}$  ps it rises to  $2 \times 10^{-3}$  ps. The total simulation time for the DC is 10 ps.

#### 4.3. DC unfolding

In the primary stage of the DC the crystal is violently disturbed. Many atoms are displaced from their original position. Nevertheless a very quick recovery process takes place and half the atoms displaced by more than  $1 \text{ \AA}$  eventually recover their original positions in less than 1 ps. We monitored the possible occurrence of collective movements of the silicon tetrahedra as such movements are known to occur in glasses [17]. We found out that this kind of movements never occurred in our simula-

tions: no displaced silicon atoms has the same four oxygen neighbors before and after the cascade.

Thanks to the large size of the simulation box, the global temperature rises only up to 600 K during the unfolding of the DC. This maximum temperature is reached in less than one tenth of a picosecond. Then temperature gently decreases during the rest of the simulation to reach values close to the fixed external layer value. To illustrate this point, the time at which temperature decreases to 350 K is given in Table 5. In the vicinity of the DC the temperature is much higher. The simulation box has been divided in one thousand small cells. The local temperature has been estimated in each cell. After 0.1 ps the temperature, in the cell in which the projectile is located, is about 25 000 K. In the cells directly close to it, it ranges from 3000 to 10 000 K.

The temperature in this zone remains higher than 3000 K up to nearly 1 ps. It then decreases to 2000 K at 1.5 ps and 1000 K at 2.5 ps. The rate of this decrease depends on the size of the simulation box and on the width of the controlled temperature peripheral area. In reality, the local temperature probably decreases more slowly.

#### 4.4. Structure of the cascade tracks

A cascade results in the creation of an amorphous track (see Fig. 1). This behavior is very different from what is observed in metals where DC tracks can be analyzed in terms of assemblies of point defects. In the case of zircon the center of the cascade track is obviously no longer crystalline. No isolated point defect appears. The shape of this track is roughly cylindrical along the path

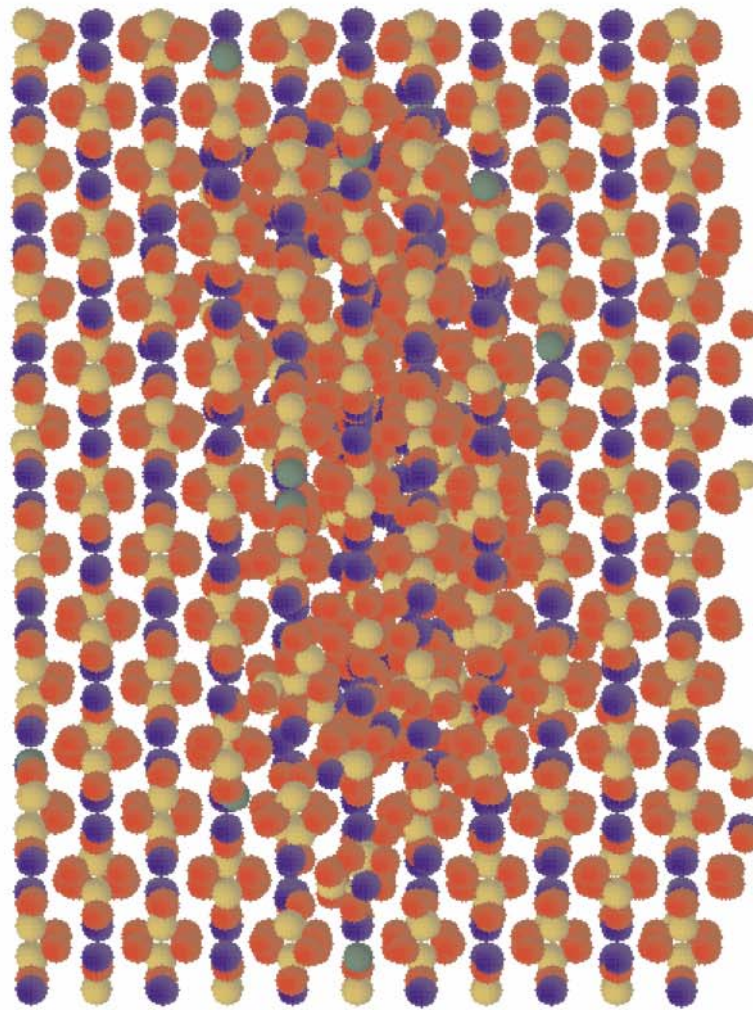


Fig. 1. Morphology of a 4% U-doped zircon crystal after a 5 keV DC; Si (yellow), O (red), Zr (blue), U (green).



of the primary atom. Nevertheless, the disorder is larger near the end of the projectile trajectory. Usual tools for DC tracks analysis in metals make a distinction between replacement (in which an atom takes the place of an equivalent atom in the crystalline structure) and displacement (an atom occupies an interstitial position at the end of the cascade). The tracks calculated in zircon cannot be analyzed in these terms as they are completely amorphous and it is not possible to define the occupancy of the crystal sites in the track after the cascade. Therefore it is not possible to define replacements events. In order to measure the number of atoms that experience a displacement during the cascade we simply

define as displaced the atoms that have traveled more than  $2 \text{ \AA}$  from their original site to their final position at the end of the simulation. This distance was chosen because it is the average of first neighbors interatomic distances (cf. Table 1). Applied in a case where crystal structure is preserved, this definition would include both displaced and replaced atoms. The obtained figures are indicated in Table 5. They exhibit a decrease as a function of the atomic mass and an increase as a function of the projectile primary energy. The distance covered by the projectile is of the order of  $4 \text{ nm}$  (see Table 5). The fact that the  $4 \text{ keV}$  cascades result in longer trajectories is due to the difference in projectile initial direction. For the  $5 \text{ keV}$  cascade the impulsion was given in the  $[1, 1, 1]$  direction so that the projectile had to cross the dense planes of the zircon structure directed in the  $[1, 0, 0]$  and  $[0, 1, 0]$  directions. The  $4 \text{ keV}$  impulsion was directed along the  $[1, 1, 10]$  direction, i.e., nearly in the direction of the empty cylinders that exist in the structure in the  $[0, 0, 1]$  direction. The larger trajectory length in these cases is the evidence for canalization of the projectile in the  $[0, 0, 1]$  direction.

The structure of quenched DC tracks have been analyzed. Two tests, based on the consideration of the first neighboring shell of the atoms, were used to quantify the local disorder around the cations. For each cation, we

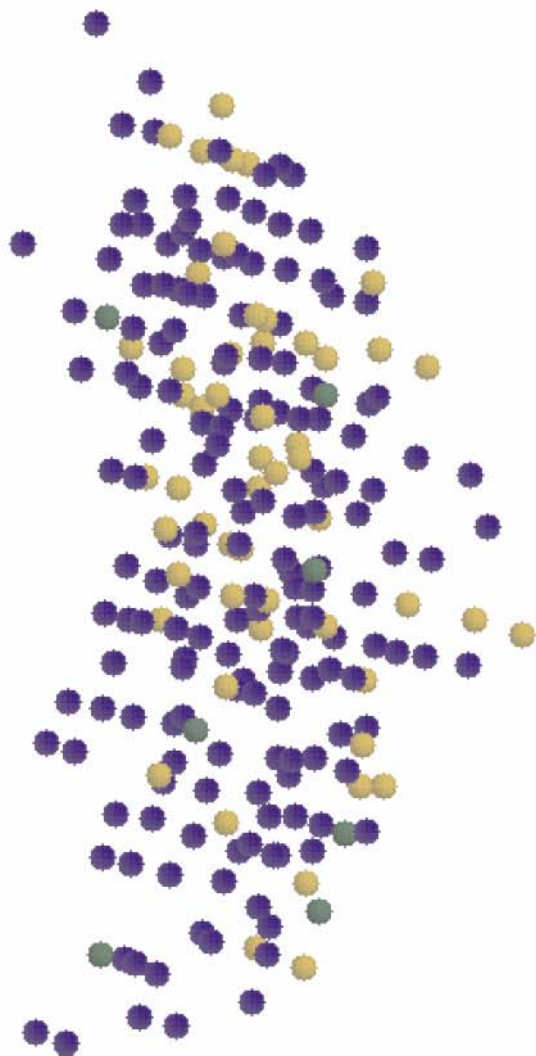


Fig. 2. Disordered cations after the DC (cations with a different number of neighbors than in the perfect crystal); Si (yellow), Zr (blue), U (green).

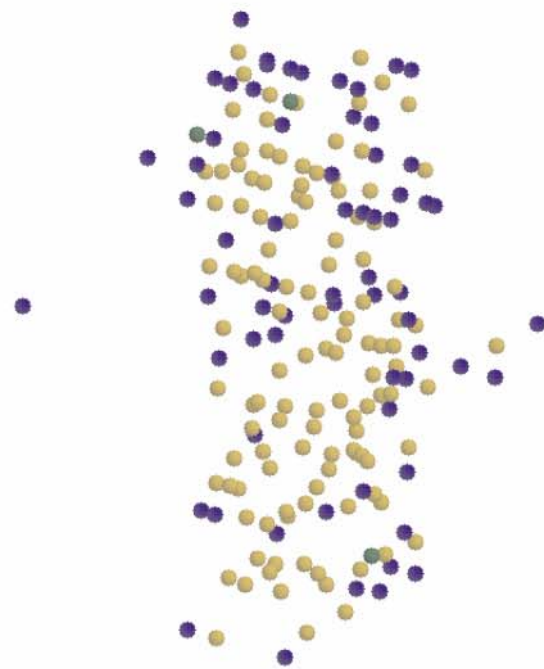


Fig. 3. Distorted cations after the DC (cations with angular distortion in their first neighboring shell); Si (yellow), Zr (blue), U (green).

calculated its number of oxygen neighbors and classified as ‘disordered’ the cations for which the result differs from what it is in the perfect crystal (see Fig. 2). Such cations are situated in a surrounding very different from what it was in the perfect crystal. Cations with the same number of neighbors as in the crystal are subsequently classified as ‘distorted’ if the angular distribution around them, measured as the mean square deviation from the perfect crystal, is larger than the value in the perfect crystal under thermal equilibrium at room temperature (see Fig. 3) [27]. The environment of these cations is different from the perfect crystalline one, but much less than for disordered atoms. For each cascade the numbers of disordered and distorted cations are given in Table 5. Both silicon and zirconium ions can experience a disordered surrounding. Nearly all disordered silicon atoms have five oxygen neighbors. The zirconium and uranium ions are much more often disordered than the silicon ions. They exhibit a decrease in their coordination number. Looking at the positions of the disordered and distorted cations in space (Figs. 2 and 3) one can see that disordered Si are located in the very center of the track, while disordered Zr and distorted Si are more spread. Distorted Zr only appear in the outer part of the track. Thus the final configurations of the DC track appears as the superposition of concentric areas, the local amorphous character of which decreases when one goes from its center to the outer undisturbed crystal.

Comparing the quenched configuration potential energies at the beginning and at the end of the simulation, we can calculate the energy stored during the DC (see Table 5). They range between 200 and 479 eV. One can see that most of the introduced energy (4 or 5 keV) has been thermally dissipated and that less than 10% has been stored by the material.

The general (concentric) shape of the DC tracks is independent of uranium doping. The same kind of local atomic arrangement is also observed for any doping. Nevertheless some differences appear for the global quantities calculated after the cascade. One can see in Table 5 that the swelling is larger in the undoped boxes. In the same way the stored energy seems to decrease with doping. Another difference is the longer cooling time observed in doped boxes.

## 5. Discussion

### 5.1. Nature of the amorphous tracks

The amorphous structure and characteristics of the DC tracks were compared to the structure of a globally amorphous zircon. To obtain a model of amorphous zircon, a box containing 5184 atoms initially in a crystalline arrangement was heated up to 14000 K during 25 ps then quenched down to 0 K with a cooling rate of

$5 \times 10^{14} \text{ K s}^{-1}$ . Due to computer limitations, the present quenching rate is larger by many orders of magnitude with regard to experimental ones. This should be kept in mind since the characteristics of the resulting amorphous zircon may depend on the applied cooling rate. Even if the quenching rate is very high, a box heated up to 5000 K only, recovers a crystalline structure when it is quenched. The cation distortion and disorder tests were applied on the final configuration (see Table 6).

Comparing the characteristics of our model of completely amorphized structure and the ones of the DC tracks, we did not find noticeable differences between the cores of our calculated DC tracks and our model of amorphous material. As in the DC tracks, silicon atoms are either disordered or distorted and zirconium atoms are disordered. Nearly all disordered silicon atoms have five oxygen neighbors. The occurrence of such a surrounding for silicon ions is quite uncommon for silicas but may be observed in some minerals. Their presence in the quenched material is probably due to the too fast cooling. In the DC tracks, it is not clear whether their occurrence is realistic or results from a weakness in our empirical potentials. If such species do exist in real tracks they should probably disappear some time after the DC, but within a time scale that cannot be reached by MD simulations. Disordered zirconium ions in the tracks experience a decrease in their coordination number. This is coherent with the calculated structure of globally amorphous zircon, where all zirconium atoms have less neighbors than in the crystalline one, the mean number of oxygen neighbors decreasing to 6.5. This is in good agreement with extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) experiments on amorphous zircon [28] where an approximate value of 7.0 for the number of neighbors has been found. It can also be related to what is observed for the most stable phase of  $\text{ZrO}_2$  [29] where the Zr ions are surrounded by seven ions. In the same way, EXAFS experiments show that Zr in nuclear glasses is surrounded by around 6.3 neighbors [30].

The physical origin of this higher number of disordered zirconium atoms compared to silicon atoms comes from the difference in cation–oxygen bonding. Si–O bonding is partially covalent and so the tetrahedral unit is highly energetically favored. In contrast the Zr–O bonding is more ionic and the Zr ions should be seen as trapped in oxygen cages, so a variation in their number of neighbors is less demanding from the energetic point of view. In the framework of BMH potentials the physical difference is mimicked by the different depth and distance of the well in the oxygen cation pair potential. The main difference between bulk amorphous zircon and the cascade tracks is the fact that very few distorted zirconium atoms exist in bulk amorphous zircon. Thus their occurrence is characteristic of the structure of the DC tracks. Distorted zirconium atoms are mainly found on the borders of the tracks. They

Table 6  
Characteristics of fully amorphous zircons<sup>a</sup>

Si atoms			Zr atoms		
Crystalline	Distorted	Disordered	Crystalline	Distorted	Disordered
26%	39%	34%	6%	0.5%	93%

<sup>a</sup> Crystalline denotes atoms which are neither distorted nor disordered.

evidence the presence of an accommodation zone between the core of the DC, which has a really amorphous structure, and the outer crystalline structure. Thus the interface between amorphous and crystalline material is not abrupt. DC tracks appear as the superposition of concentric areas of decreasing amorphous character. In their very core both Si and Zr cations are disordered. This area is very much like fully amorphous zircon. In an intermediate shell only distortion is visible on Si ions and Zr ions are disordered. Finally, in the outer shell, only Zr ions are distorted.

### 5.2. Stored energy

The calculated energy difference between the bulk amorphous and crystalline structures is 0.09 eV per atom. This value is in very good agreement with the experimental figure of 0.10 eV per atom estimated by Ellworth et al. [31]. They measured the energy needed to anneal metamict zircon to its crystalline state at room temperature using transposed temperature drop calorimetric measurements. They obtained a value of  $-59 \text{ kJ mol}^{-1}$  which corresponds to a stored energy of 0.10 eV per atom in the amorphous state.

To compare the energy stored during a DC with the excess energy of the bulk amorphous material one should define the number of ions in the amorphous state after the DC to get a stored energy per atom. Looking at the final structure of the material and at the positions of disordered and distorted atoms it appears that the best way to characterize or delimit the amorphous zone is to define it as the zone filled with disordered zirconium atoms. The number of atoms in the amorphous state is thus defined as six times the number of disordered zirconium ions. With this estimation of the number of atoms in the amorphous state, we can estimate the stored energy per atom after the DC and compare directly this figure with the value calculated in the bulk amorphous material. The obtained figures are of the correct order of magnitude but notably too high (see Table 5). However the stored energy per atoms tends to decrease as the DC energy increases. Two explanations can be put forward to explain this decrease and the overestimation of the stored energies. First it can be an interface effect, the relative importance of the energy stored at the interface being all the more important as the amorphous volume is small. It can also be the evidence for a better annealing

of the defects in the high energy cascades due to a higher internal temperature for instance. It is not possible with the present calculations to decide which effect is predominant.

### 5.3. Decomposition in $\text{SiO}_2$ and $\text{ZrO}_2$

Partial or complete decomposition of zircon in  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  is frequently observed as an intermediate stage in annealing experiments of metamict zircons [8]. Direct decomposition under irradiation performed at high temperature has also been observed in an ion bombardment experiment [9]. We tried to estimate whether the beginnings of a such a decomposition in  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  can be seen in our calculation. In the perfect crystalline zircon structure, the  $\text{SiO}_4$  tetrahedra are disconnected from each other. All oxygen ions are connected to only one silicon atom. Thus the appearance of a  $\text{SiO}_2$  phase can be characterized by the existence of oxygen bridging two silicon atoms. So we calculated, on the configuration quenched at the end of the DC, the number of oxygen ions having zero or two silicon neighbors. Fig. 4 represents oxygen and silicon atoms involved in a Si–O–Si bridging. From these calculations, we can define a connectivity index (or polymerization index) for the silicon atoms. For each silicon atom we define this index as the number of its oxygen neighbors connected to another silicon atoms. In the perfect zircon structure this index is equal to zero for all silicon atoms and in quartz it is equal to 4. This index is the same as the one defined in nuclear magnetic resonance or Raman spectroscopy experiments on silica glasses where it is noted  $Q_4, Q_3, \dots$  for silicon connected to 4, 3,  $\dots$  other silicon atoms. In the quenched configuration at the end of the cascades we find connectivity indexes varying from  $Q_0$  to  $Q_5$  (see Table 7). The very rare  $Q_5$  silicon atoms are clearly a non physical aberration of the empirical potentials probably due to the absence of three bodies terms.  $Q_0$  corresponds to the unconnected tetrahedra of the zircon crystalline structure. Silicon atoms with a polymerization index larger than  $Q_3$  evidence the appearance of a  $\text{SiO}_2$  nanophase.  $Q_1$  or  $Q_2$  silicon atoms can either be situated at the border of  $\text{SiO}_2$  nanophases or isolated groups. The number of highly polymerized silicon depends strongly on the initial kinetic energy of the projectile. The intra-tetrahedral configurations around the silicon atoms are widely distorted compared

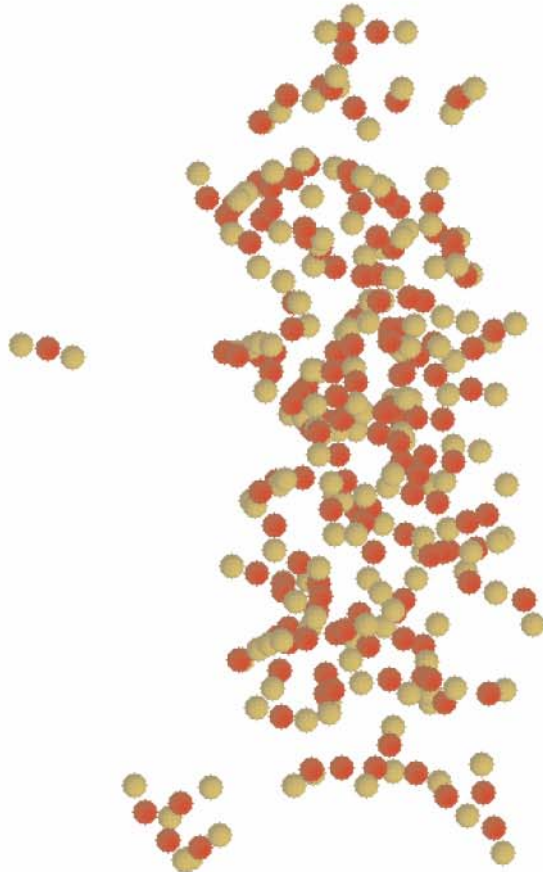


Fig. 4. View of the  $\text{SiO}_2$  nanophase built from Si–O–Si bonding; Si (yellow), O (red).

to silica tetrahedra. The inter-tetrahedral arrangement is also very distorted. Indeed a few edge-sharing (and even face-sharing) tetrahedra appear when only corner-sharing tetrahedra exist in silicas. This, as well as the occurrence of  $Q_5$  silicon atoms, proves that the  $\text{SiO}_2$

nanophase that comes out of our calculations is still very far from its equilibrium configuration at the end of the simulation. The equilibration of the atomic positions would continue to proceed after the first few ten picoseconds but it certainly takes place on a time scale much too large for MD simulations.

Besides, comparing bulk amorphous material and DC tracks, one can see that the same linkage between  $\text{SiO}_n$  polyhedra that appears in the DC tracks exists in the amorphous material (Table 7). High polymerization indexes are more common in the globally amorphized structure than in the DC tracks. This is probably due only to the small size of the DC tracks cores, the silicon atoms situated at the interface between amorphous and crystalline regions having necessarily a smaller connectivity index. Thus the cores of the tracks exhibit the same kind of nanophases that exist in bulk amorphous zircons.

Our calculations clearly evidence the appearance of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  nanophases immediately after the DC. The evolution of these  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  nanophases would determine whether an effective decomposition is eventually triggered or not under irradiation; but MD calculations cannot give insight into such a long time evolution. Meldrum et al. [9] suggest that decomposition under irradiation is driven by thermally activated diffusion inside the thermal spike formed by the DC. We cannot conclude about this point. We indeed find that the temperature reached inside the track during the cascade is much higher than the decomposition temperature for about 1 ps and remains higher than the decomposition temperature for a few picoseconds which a very short time for thermally activated diffusion events. Yet one should keep in mind that the cooling rate in our calculations depends strongly on the size of the box. It also remains unclear whether the decomposition under irradiation is only due to the local high temperature or whether the irradiation itself plays a role, beyond the thermalization of the track. For instance irradiation accelerated diffusion may be important for this decomposition.

Table 7

Number of silicon atoms with a given connectivity index  $Q_n$ , measured in the DC tracks <sup>a</sup>

Cascade number	Polymerization index					
	$Q_0$	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$	$Q_5$
1		35	26	15	3	
2		64	51	33	14	3
3		39	34	12	2	1
4		71	57	27	9	
5		85	55	31	11	4
Amorphous zircon	4%	17%	29%	29%	16%	5%

<sup>a</sup> The cascade number is the same as in Table 5. For comparison we note in the last line the percentages of the different connectivities found for bulk amorphous zircon.



#### 5.4. Global amorphization process

The most important effect of irradiation in zircon is the global transition from crystalline to amorphous state. The global amorphization process is quite complicated as it involves many cascades and the creation of defects (either point defects or larger defects), and their recoiling either through thermal activation or mediated by subsequent irradiation. Many phenomenological models exist for such a phenomenon [32], see [33] for an application of these models for zircon. They tend to classify the amorphization processes as (the following list is not exhaustive):

- direct impact processes where the amorphization is achieved directly within a cascade.
- single (double, multiple) overlap processes where the overlap of two (three, many) cascades, each cascade producing a certain amount of point defects, are needed to amorphize an area of the crystal.
- composite models where a cascade produces a central amorphous zone and peripheral damaged zones subject to further amorphization by overlapping of subsequent cascades.

From an analysis of the variation of the macroscopic swelling of zircon with irradiation dose, Weber et al. [10] claimed that amorphization follows the double overlap model. Nevertheless, recent X-ray diffraction experiments [34] tend to show that amorphization occurs through direct impact inside the DC tracks. Our calculations are more in favor of the direct impact model as they exhibit an amorphous core in the DC tracks and no point defect. However, it remains possible that the peripheral zones of the tracks with smaller disorder become fully amorphized when overlap occurs. Anyway it is clear from our calculations that the correct model for amorphization should include the presence of amorphous cores produced by single cascades.

#### 6. Conclusions

We have used MD with BMH pair potentials to study irradiation damage in zircons. DTE have been calculated and DC initiated by  $\alpha$ -decay recoil nuclei have been modeled. Threshold displacement energies are different for each ion type and much higher for cations than for oxygen ions. The calculated DC clearly exhibit amorphous tracks of concentric shape. In the center of the track, cation surroundings are highly disordered. This area has the structure of fully amorphous zircon. A smooth interface area exists between the fully amorphous core of the DC tracks and the perfectly crystalline surrounding medium. The track exhibits less and less disorder from the core to the outer shell of the track. In the amorphous zone, some silicon tetrahedra are connected to each other indicating the appearance of  $\text{SiO}_2$ -rich and

$\text{ZrO}_2$ -rich nanophases. These nanophases should play a role in the observed decomposition of zircon in annealing and ion bombardment experiments.

#### Acknowledgements

Dr Jean-Marc Delaye and Dr Laurent Veiller are thankfully acknowledged for many fruitful discussions and reading of the manuscript.

#### References

- [1] R.C. Ewing, W. Lutze, W.J. Weber, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 243.
- [2] M.T. Robinson, *J. Nucl. Mater.* 216 (1994) 1.
- [3] R.C. Ewing et al., *Prog. Nucl. Energy* 29 (1995) 63.
- [4] H.D. Holland, D. Gottfried, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 291.
- [5] B.C. Chakoumakos, et al., *Radiat. Eff. Def. Solids* 118 (1991) 393.
- [6] R.C. Ewing et al., in: W. Lutze (Ed.), *Scientific Basis for Radioactive Waste Management V*, North-Holland, New York, 1982.
- [7] E.M. Levin, H.F. McMurdie, *Phase diagrams for Ceramist 1975 Supplement*, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1975.
- [8] H. Zhang et al., *J. Phys.* 12 (2000) 3131.
- [9] A. Meldrum, S.J. Zinkle, L.A. Boatner, R.C. Ewing, *Nature* 395 (1998) 56.
- [10] W.J. Weber, R.C. Ewing, L. Wang, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 688.
- [11] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *Stopping Powers and Ranges in All Elements*, vol. 3, Pergamon, New York, 1977.
- [12] B.G. Dick, A.W. Overhauser, *Phys. Rev.* 112 (1958) 90.
- [13] S.W. De Leeuw et al., *Proc. R. Soc. Lond. A* 373 (1980) 27.
- [14] L. Verlet, *Phys. Rev.* 159 (1967) 98.
- [15] N.V. Doan, H. Tietze, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 102 (1995) 58.
- [16] J.M. Delaye, D. Ghaleb, *J. Non-Cryst. Solids* 195 (1996) 239.
- [17] J.M. Delaye, D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.* 244 (1997) 22.
- [18] J.-M. Delaye, D. Ghaleb, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14481.
- [19] J.-P. Crocombette, D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.* 257 (1998) 282.
- [20] J.-P. Crocombette, *Phys. Chem. Miner.* 27 (1999) 138.
- [21] K. Robinson et al., *Am. Mineral.* 56 (1971) 782.
- [22] S.J. Zinkle, C. Kinoshita, *J. Nucl. Mater.* 251 (1997) 200.
- [23] R. Devanathan et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 481, p. 419.
- [24] R. Williford et al., *Nucl. Instrum. and Meth. B* 141 (1998) 94.
- [25] C. Meis (CE Saclay France), private communication.
- [26] M. Parinello, A. Rahman, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 7182.
- [27] H. Zhu, R.S. Averback, M. Nastasi, *Philos. Mag. A* 71 (1995) 735.

## Sélection de publications

178

*J.-P. Crocombette, D. Ghaleb / Journal of Nuclear Materials 295 (2001) 167–178*

[28] F. Farges, Phys. Chem. Miner. 20 (1994) 504.

[29] R. Wyckoff, Crystal Structures, Interscience, New York, 1951.

[30] L. Galois et al., J. Am. Ceram. Soc. 82 (8) (1999) 2219.

[31] S. Ellsworth et al., Phys. Chem. Miner. 21 (1994) 140.

[32] R. Webb, G. Carter, Radiat. Eff. 42 (1979) 159.

[33] W.J. Weber, J. Mater. Res. 5 (1995) 2687.

[34] S. Rio et al., J. Phys. 12 (2000) 2401.

## Sélection de publications

**Article P15**

*Molecular Dynamics Simulation of the  $\alpha$ -recoil Nucleus Displacement Cascade in Zirconolite*

L. Veiller, JP. Crocombette et D. Ghaleb

Journal of nuclear materials **306**, 1, 61-72 (2002)





## Molecular dynamics simulation of the $\alpha$ -recoil nucleus displacement cascade in zirconolite

L. Veiller <sup>a</sup>, J.-P. Crocombette <sup>a,\*</sup>, D. Ghaleb <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Commissariat à l'Énergie Atomique, Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA/DEN-DMN-SRMP, CE Saclay, Gif sur Yvette cedex, 91191 France

<sup>b</sup> Commissariat à l'Énergie Atomique, CEA/DEN-DIEC-SESC-LCLT, Marcoule, France

Received 26 April 2002; accepted 23 July 2002

### Abstract

Molecular dynamics simulation with Buckingham empirical potentials has been used to study irradiation damage in crystalline zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ). Threshold displacement energies have been calculated and displacement cascades (DCs) initiated by  $\alpha$ -decay recoil nuclei have been modeled. DCs result in an highly disordered core around the track of the projectile surrounded by a distribution of isolated point defects. The number and types of point defects created by the cascades are calculated. Radial distribution functions of ions in the disordered core are intermediate between the ones of crystalline and amorphous zirconolite. The simulated cascades are consistent with the experimentally observed direct impact amorphization associated with phase transitions in the crystalline areas.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Nowadays, strategies are being developed for the immobilization of actinide-rich waste from the reprocessing of spent fuel from commercial reactors and subsequent partitioning of the high-level radioactive waste (HLW). Waste forms currently under consideration for permanent deposition of HLW include glasses and ceramic hosts. In France, legislation has favored intensive research on enhanced separation and conditioning or transmutation of long-lived radionuclides from HLW. Current research on advanced chemical separation processes for the long-lived actinides and the possible option of geological disposal if transmutation is not adopted, have prompted investigation of new confinement matrices, such as ceramics, as potential ultimate host materials.

Zirconolite ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ) is among the actinide-bearing phases which has been proposed as a crystalline confinement matrix for the long-term disposal of actinides (Cm, Am, Pu, ...) issued from HLW (e.g. France) and from excess weapons-grade plutonium (e.g. USA). The zirconolite host mineral has successfully demonstrated its ability to retain considerable quantities of naturally occurring radioactive elements (e.g. U, Th), in a variety of environments over geological time [1,2]. Trivalent and tetravalent actinides readily substitute for calcium and zirconium sites respectively [3]. At low concentrations, substitutions simply result in a solid solution. As a result of the  $\alpha$ -decay process, the  $\alpha$ -recoil nuclei collide mainly elastically with the surrounding atoms and localized displacement cascades (DCs) occur in the material. This is the main source of defect production and modifications of the crystalline structure in HLW host materials subjected to  $\alpha$ -decay irradiation in repository areas. Under such irradiation, zirconolite undergoes a crystalline to amorphous transformation with has an associated volume expansion. These phenomena have been extensively studied (see the reviews

\* Corresponding author. Tel.: +33-1 69 08 92 85; fax: +33-1 69 08 68 67.

E-mail address: [jpcrocombette@cea.fr](mailto:jpcrocombette@cea.fr) (J.-P. Crocombette).

by Weber et al. [4] and Ewing et al. [5]). Even if the radiation effects on the stability and durability of the waste forms have been actively pursued, there is a lack of basic understanding on the radiation-damage process. The subsequent evolution of the primary damage over geological time scales ( $> 10^5$  years), can give rise to important changes in the microstructure and strongly affect the containment properties of the matrix. Models of such a long-term behavior require at their starting point an accurate description of the defect state resulting from the cascade displacements. The processes associated with a DC occur over length and time scales (i.e. nm and ps) that are difficult to study experimentally but constitute ideal subjects for atomic-scale computer simulation studies [6–9]. The aim of the present paper is to model, at the atomic level, the effects of DCs initiated by elastic losses of the  $\alpha$ -recoil nuclei by means of molecular dynamics (MD) simulation. For that purpose, we have established a set of two-body potentials of the Buckingham type for zirconolite.

The set of the potential parameters fitted to the zirconolite structural equilibrium properties is presented. Using the established force field, we have first calculated the threshold displacement energies ( $E_d$ ) of the various kinds of atoms by means of MD. Then a few displacements cascades have been simulated with kinetic energies up to 12 keV, the main result being that a cascade produces an highly disordered track surrounded by a distribution of isolated point defects.

## 2. Methodology

### 2.1. Technicalities

A very accurate description of mineral structures can be obtained using empirical potentials. The best empirical potentials include the ion polarization effects, for instance by using a shell model [10] in which the electronic cloud is linked to the core ion by a spring of constant stiffness. But DCs cannot be modeled with such a kind of potentials. Indeed, under ballistic collisions, some ion cores experience a very fast increase of their kinetic energies. As electron shells do not experience such collisions, an artificial and unrealistic separation appears between the ion cores and their electron shell. Hence, only empirical potentials of the rigid-ion model type can be used. Our model of  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  is fully ionic and consists of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  and  $\text{O}^{2-}$  ions and we used the Buckingham potential form to express the two-body short-range interactions [11,12]. The interaction energy between ion types  $i$  and  $j$  can be expressed as follows:

$$U_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\eta}\right), \quad (1)$$

where  $r_{ij}$  is the interionic distance,  $Z_i e$  and  $Z_j e$  are the formal charges of the ions and  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  and  $C_{ij}$  are adjustable parameters to be determined and  $\eta = 6.7 \text{ \AA}$ . The first two terms correspond to the short-range (Buckingham) potentials and represent both the repulsive interactions due to overlap of the ions (Born–Mayer exponential term of Eq. (1)) and the attractive van der Waals interaction between them (inverse sixth-power function of Eq. (1)). The last term of Eq. (1) can be viewed as a screened Coulombic term. The complementary error function acts on the ionic charges  $Z_i e$  and  $Z_j e$  reducing them to lower values as a function of the interaction distance  $r_{ij}$ . This expression of Coulomb energy comes from a restriction to the real part of an Ewald summation method [13]. We truncated the potentials at a cutoff radius of  $11.2 \text{ \AA}$ . Neglecting the so-called reciprocal space term of the Ewald summation (thus reducing the range of Coulombic interactions) is a common approximation in empirical potentials simulations of oxides. It has recently been proved that this approximation has barely no effect on the structure of complex oxide glasses [14]. What for concerns DCs, MD simulations on nuclear glasses with the complete Ewald summation evidenced small displacements of mobile alkaline ions in the periphery of DCs due to long range electrical field effects [14,15]. Our form of the potential cannot reproduce such effects but they are not expected to appear in crystalline zirconolite. For interatomic distances smaller than  $0.9 \text{ \AA}$ , the pair potential is of the Ziegler–Biersack–Littmark type [16]. The two kinds of potentials are connected (between  $0.9$  and  $1.0 \text{ \AA}$ ) with a fifth order polynomial to ensure continuity of the potential and of its two first derivatives.

Except when otherwise stated, the MD simulations were performed in the microcanonical ensemble that is under conditions of constant particle number, volume and energy (NVE). We performed the calculations with a parallel version of the code that was formerly used to simulate cascades in zircon [9], nuclear glasses [8] and metals [7]. The ionic trajectories of the atoms are obtained by integrating Newton's equations of motion, using the Verlet algorithm [17]. The forces are derived from the interatomic potential energy (Eq. (1)) between the atoms in the system.

### 2.2. Force field for zirconolite

To establish the parameters entering Eq. (1), we used the program GULP (general utility lattice program) which implements an algorithm for equilibrating the crystal structure [11]. In this program, the parameters of the potential are empirically derived by a least-squares fitting routine, so as to achieve the best possible agreement between calculated and experimental crystal properties. Unfortunately, in the case of zirconolite, very few experimental figures are at our disposal to fit the

potentials. Thus the fit was made on the experimental values of the lattice parameters and of the atomic positions only (see below). After determination of the parameters, the variation with temperature of the specific heat and the calculated density have been compared with experimental data in order to validate the established potentials; details can be found elsewhere in a previous paper [18].

We considered the structure of zirconolite described by Rossell [19]. Zirconolite, nominally  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  ( $Z = 8$ ), has a monoclinic structure and belongs to the centrosymmetric  $C2/c$  space group (no. 15,  $C_{2h}^6$ ). The three different cations (Ca, Zr, Ti) are ordered onto five different sites with three sites for titanium: two six-coordinated sites (Ti(1), Ti(3)) and one five-coordinated site (Ti(2)). The crystal structure of zirconolite is best described as a layer structure in which layers of Ti polyhedra lie parallel to (001) planes and alternate with planes containing Ca and Zr. The distorted  $\text{TiO}_6$  octahedra are arranged in three-membered and six-membered rings to form continuous 2D-sheets. These (001) sheets are interleaved by planes containing Ca and Zr atoms ordered into alternating [110]-type rows as shown in Fig. 1. The calcium atoms are located in distorted cubic polyhedra, while the zirconium atoms are seven fold oxygen coordinated in face-capped octahedra.

Situated within the six-membered  $\text{TiO}_6$  rings are pairs of statistically occupied  $\text{TiO}_5$  trigonal bipyramids.

As formal charges were considered, the fit was restricted to the  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  and  $C_{ij}$  parameters. Some restrictions were imposed on the parameter variations in order to ensure a better convergence of the fitting routine: the cation–cation interactions other than Coulombic ones, were set to zero, as well as the  $C_{ij}$  parameters of the cation–oxygen interactions. For oxygen–oxygen interactions we kept the original values of the exponential Born–Mayer repulsion coefficients for  $\text{O}^{2-}\text{O}^{2-}$  interaction published by Catlow [20], the fit being restricted to the  $C_{ij}$  parameter.

The fitted parameters of the short-range potentials are given in Table 1 while the calculated properties compared to the experimental ones are given in Table 2. One can see that the characteristics of the cell parameters of monoclinic zirconolite are reproduced within 4% by our force field which is quite satisfactory. As far as we know, there is no published experimental value for the bulk modulus for zirconolite. However, our computed value (224.3 GPa) is quite in agreement with experimental values measured for other crystalline oxides ceramics (e.g. 225.2 GPa for zircon  $\text{ZrSiO}_4$  [21] and around 210 GPa for  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized zirconia  $\text{ZrO}_2$  [22]).

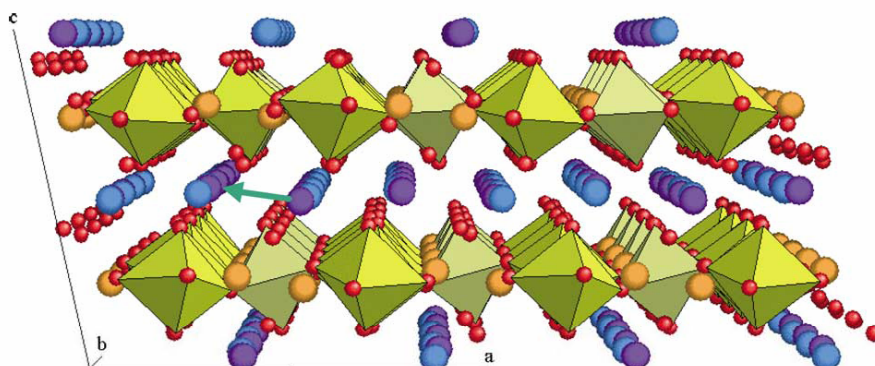


Fig. 1. Crystallographic structure of monoclinic zirconolite. Ca, Zr and O atoms are in blue, purple and red respectively. The  $\text{TiO}_6$  octahedra are indicated in yellow and green as well as the five-fold coordinated Ti atoms in orange. The green arrow indicates the direction of the observed RCS (see text).

Table 1  
Fitted parameters of the short-range rigid-ion Buckingham potentials for  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$

Interaction	$A$ (eV)	$\rho$ (Å)	$C$ ( $\text{eV}\text{\AA}^6$ )
$\text{O}^{2-}\text{O}^{2-}$	22 764	0.1490	32.8
$\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$	1412	0.3382	0
$\text{Zr}^{4+}\text{O}^{2-}$	1937	0.3440	0
$\text{Ti}^{4+}\text{O}^{2-}$	942	0.3479	0
$\text{U}^{4+}\text{O}$ [51]	895.6	0.42512	65.4

Figures in italics were kept constant during the fit.

Table 2

Comparison between experimental and calculated crystallographic data, specific heat  $C_p$  and bulk modulus for zirconolite

Physical properties	Experimental	Calculated (present work)	Variation (%)
Lattice volume ( $\text{\AA}^3$ )	1014.06 [19]	1015.71	0.16
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	4.4418 [19]	4.4346	−0.16
$a$ ( $\text{\AA}$ )	12.4458 [19]	12.9161	3.78
$b$ ( $\text{\AA}$ )	7.2734 [19]	7.1100	−2.25
$c$ ( $\text{\AA}$ )	11.3942 [19]	11.3233	−0.68
$\beta$ ( $^\circ$ )	100.533 [19]	102.3721	1.83
$C_p$ (J/g K) at $T = 295$ K	0.55 [52] 0.62 [53]	0.55	0.0 11.3
Bulk modulus (GPa)		224.3	

### 3. Threshold displacement energies

#### 3.1. Methodology and results

One of the most important parameters affecting radiation damage in a material is the threshold displacement energy ( $E_d$ ) which is the minimum kinetic energy necessary to displace an atom from its equilibrium crystallographic site, entailing the formation of a stable close Frenkel pair. This parameter is fundamental for controlling the production of radiation damage in materials and as such, is useful to understand and model the effects of radiation on materials. MD simulation has the great advantage that it allows the realistic treatment of the atomic motions and naturally include the crystal structure effects. It is therefore possible with this method to calculate the threshold displacement energies needed as an input parameter for more macroscopic models such as the binary collision models (e.g. SRIM [16]). Since ceramics generally consist of multiple sublattices,  $E_d$  must be separately measured (or calculated) for each sublattice. However,  $E_d$  measurements, especially when one wishes to distinguish between the different types of atoms, are quite difficult. Some  $E_d$  values, experimental or calculated by computer simulations, are listed elsewhere for oxides [4,23,24]. But, to our knowledge, no values of the threshold displacement energies exist for the ceramic materials under consideration as matrices for radionuclides immobilization, except in the case of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ). For this material, experimental estimates [25] exist and calculated values for the different sublattices are available in literature [9,25,26].

In MD simulations,  $E_d$  can be easily calculated, for each ion type, by giving, in various directions, a series of impulsions of increasing kinetic energy to an atom of the chosen type, the primary knocked-on atom (PKA), and following the subsequent atomic motions. In each direction, for low energies, after some atomic displacements, the PKA and all the other displaced atoms readily return to their original positions, leaving the crystal unperturbed. Beyond a certain energy the PKA does not return to its original site. In this case, at least

one (sometimes more) Frenkel pair remains at the end of the simulation. In this last case a small DC results from the impulsion initially given at the PKA. The  $E_d$  of the given ion type is then the minimum among the various directions of these threshold energies. We considered that  $E_d$  is reached when the PKA has left its original position by more than its first neighbor shell distance and for at least a simulated time of 0.3 ps. In these cases the Frenkel defect has reached an energetically *meta-stable* configuration (i.e. subsequent recombinations of the vacancy–interstitial pair remains possible by a thermally activated diffusion process).

We used a box containing 5632 atoms initially at 0 K. To save calculation time, we restricted the research of the threshold energies to a few crystallographic directions that we presumed to correspond to the lowest  $E_d$  values. We chose the directions oriented towards the dense (low index) ionic rows, the centers of the edges and the faces of the coordination polyhedra. The minimum for each ion type of the threshold energies over the crystallographic directions are reported in Table 3. They range between 15 for oxygen and 48 eV for zirconium. The  $E_d$  values are quite different among the different types. In particular, calcium and oxygen ions have a lower  $E_d$ . It is also worth noting that the  $E_d$  of the cations are larger than the oxygen one.

#### 3.2. Discussion

Very different threshold displacement energies are found for the various types of atoms in zirconolite. The assumption that is sometimes done in binary collision

Table 3

Calculated threshold displacement energies ( $E_d$ )

Ionic site	$E_d$ (eV) in zirconolite	$E_d$ observed in literature for different oxides [9,23,32,33]
Ca	25	
Zr	48	$41 \leq E_d \leq 97$
Ti	43	
O	15	$20 \leq E_d \leq 70$

model that all  $E_d$  values are equal in a given compound is therefore wrong in the present case. The observed difference comes from the differences in ionic mass, charge and first neighbor shell. More precisely the smaller value observed for oxygen may come from the fact that the cations are encapsulated in their oxygen first neighbors shell. The destruction of this shell (needed for creating a cation Frenkel pair) costs a lot in energy. Such different values of  $E_d$  will result in nonstoichiometric damage production during high energy DCs (see below). This should also be the case for displacement indirectly induced by inelastic collision (electronic losses) of the recoil nucleus or the  $\alpha$  particle created by the  $\alpha$  disintegration.

As far as we know, there are neither experimental nor theoretical reliable  $E_d$  values yet available for zirconolite. Only averaged estimations exist, ranking from 15 to 40 eV [27–30]. Our values are in this range. Moreover they appear reasonable when compared to the most commonly observed range in ceramics, i.e. between 20 and 90 eV [31]. More precise comparisons are not possible for calcium and titanium atoms as no value exists for these ions in oxides.  $E_d(\text{Zr})$  and  $E_d(\text{O})$  have been experimentally [23,32] or computationally [9,26,33] estimated in different ceramics (Table 3). Our calculated values are compatible with these estimations. But they are lower than the ones obtained by Crocombette and Galeb [9] for zircon ( $E_d(\text{Zr}) = 90$  eV and  $E_d(\text{O}) = 32$  eV) which have been computationally determined using very similar potentials and following the same procedure as ours. This highlights the dependence of  $E_d$  with the atomic structure of the material.

An unexpected behavior appeared during the MD calculations of  $E_d$ . Indeed we sometimes observed replacement collision sequences (RCS) along specific low index crystallographic directions. Such RCS occur only for the Ca atoms accelerated along the  $[-1\ 1\ 0]$ -type (or equivalent) direction. The small DC produces series of replacement of Ca atoms along the  $[-1\ 1\ 0]$  direction and

results in the formation of a vacancy and an interstitial a few interatomic distances away from each other. In such pure Ca rows, the atoms are perfectly aligned for temperatures near 0 K.

#### 4. Displacement cascade simulations

##### 4.1. Methodology

Due to computer limitations we were bound to compute very few cascades. With such a small number of events reproduced it is not possible to produce reliable statistics. Still we believe that the qualitative pictures obtained are of high interest and that the quantitative figures extracted from the calculations give some insight about the behavior of the material.

One uranium  $\text{U}^{4+}$  ion was incorporated and accelerated in zirconolite to simulate cascades initiated by heavy particles, thus modeling the effect of the  $\alpha$ -decay recoil nucleus. The parameters of the  $\text{U}^{4+}\text{--O}^2$  short-range potentials used in Eq. (1) are taken from reference [34]. The connection with Ziegler potential is made between 1.1 and 1.3 Å. The simulations were performed according to the following procedure. At first, a box containing many unit cells is built according to the regular fitted ionic positions and lattice parameters and one uranium  $\text{U}^{4+}$  ion is substituted for a zirconium  $\text{Zr}^{4+}$  ion. The structure is quenched to 0 K to reach the ground state. Before starting the collision cascades, the system is thermalized at room temperature during 3 ps. In the NVE ensemble (constant volume, energy and number of particles) this is achieved simply by initializing atomic velocities with a random Maxwellian distribution centered on 600 K. In a few tenth of picoseconds the temperature decreases to 300 K thanks to the equipartition of the energy between its kinetic and potential components.

Table 4  
Characteristics of the DCs

Uranium energy (keV)	2	4	6	12
Uranium trajectory length (nm)	3.1	4.3	5.6	5.8
Maximal temperature (K)	445	589	734	1167
Simulated time (ps)	5.3	10.2	13.7	18.9
Number of displaced atoms ( $>0.8$ Å)				
Ca	8	22	49	53
Zr	2	13	34	44
Ti	46	114	148	237
O	371	675	1025	1771
Total	428	825	1257	2106
Total number of defects	288	605	862	1310
Stored energy (eV)	49	111	204	334
Stored energy per defect (eV/at.)	0.17	0.18	0.24	0.25

An impulsion is then given to the uranium atom and the subsequent movements of the atoms inside the simulation box are followed until a metastable state is reached (i.e. picoseconds for the time scales of our simulations). Primary impulsions corresponding to kinetic energies from 2 to 12 keV have been considered (see below). These energies are smaller than expected in real waste containing materials where they would lie around 70 keV but they correspond to the maximum that we can tackle with our computer resources. During all the simulation, the temperature of a 0.3 nm wide external layer is kept constant at 300 K to model the thermal bath constituted in reality by the outer part of the crystal. For this purpose, the velocities of the atoms in the outer layer are regularly rescaled to maintain the kinetic energy calculated as an average on all atoms in the layer at a constant value of 300 K.

At the primary stage of a DC the velocities of the ions can reach quite high values. It is therefore necessary to use a time step as short as  $10^{-5}$  ps to discretize the trajectories of the ions. After some  $10^{-3}$  ps, the maximum atomic velocity decreases and the time step of the simulation can be increased. This is accomplished routinely by adjusting the time step so that the maximum atomic displacement between two consecutive time steps is smaller than 0.02 Å. Starting from  $10^{-5}$  ps it slowly rises to  $10^{-3}$  ps. The global temperature rises up to 1000 K during the unfolding of the DC. This maximum temperature is reached in less than one tenth of a picosecond. Then temperature gently decreases during the rest of the simulation down to values close to the fixed external layer value. The simulation is ended when the temperature gets down to 320 K. In order to perform some analysis on the atomic positions at the end of the cascade, the box is then quenched, using a fast quenching algorithm.

The cascades simulations were performed in a 1234 nm<sup>3</sup> box containing 106920 atoms ( $9 \times 15 \times 9$  unit cells). The initial trajectory of the PKA was oriented to a high index direction to avoid possible channeling. Four different primary kinetic energies have been considered (2, 4, 6 and 12 keV). Moreover, in order to assess the effect of cascades overlap, a second 12 keV DC was simulated after the first 12 keV cascade (see below).

## 4.2. Results

### 4.2.1. Displacement cascade unfolding

The characteristics of the cascades are reported in Table 4. The Figs. 2–6 relates to the 12 keV cascade that we chose to exemplify the behaviors common to all simulated cascades. In Figs. 3–5 a portion of the simulation box is shown. The directions are the same than in Fig. 1. At the beginning of the cascades ( $t < 1$  ps), the uranium projectile provokes atomic displacements removing the atomic-scale periodicity. After 0.3 ps the projectile stops, but at that time the ballistic phase of the

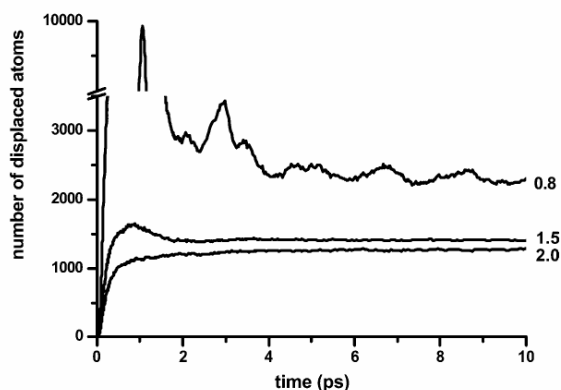


Fig. 2. Number of displaced atoms as a function of simulated time in the 12 keV DC. The upper, medium and lower curves are for cutoff distances of 0.8, 1.5 and 2.0 Å, respectively.

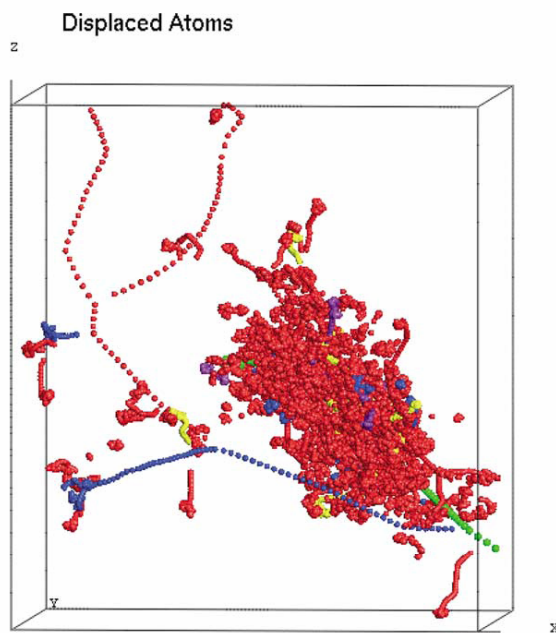


Fig. 3. Successive positions of atoms displaced by more than 4.0 Å in the 12 keV DC. Ca, Zr, Ti, O and U atoms are indicated in blue, purple, yellow, red and green, respectively. One can clearly see the subcascade initiated by the 4 keV calcium hit by the uranium at the beginning of its trajectory.

DC is still under progress. After about 1 ps the ballistic phase ends and a partial recovery occurs. The number of displaced atoms decreases and many of them return to their original crystallographic positions. The process of atomic displacement and partial recovery can be exemplified by monitoring the number of atoms displaced from their original crystal sites as a function of time



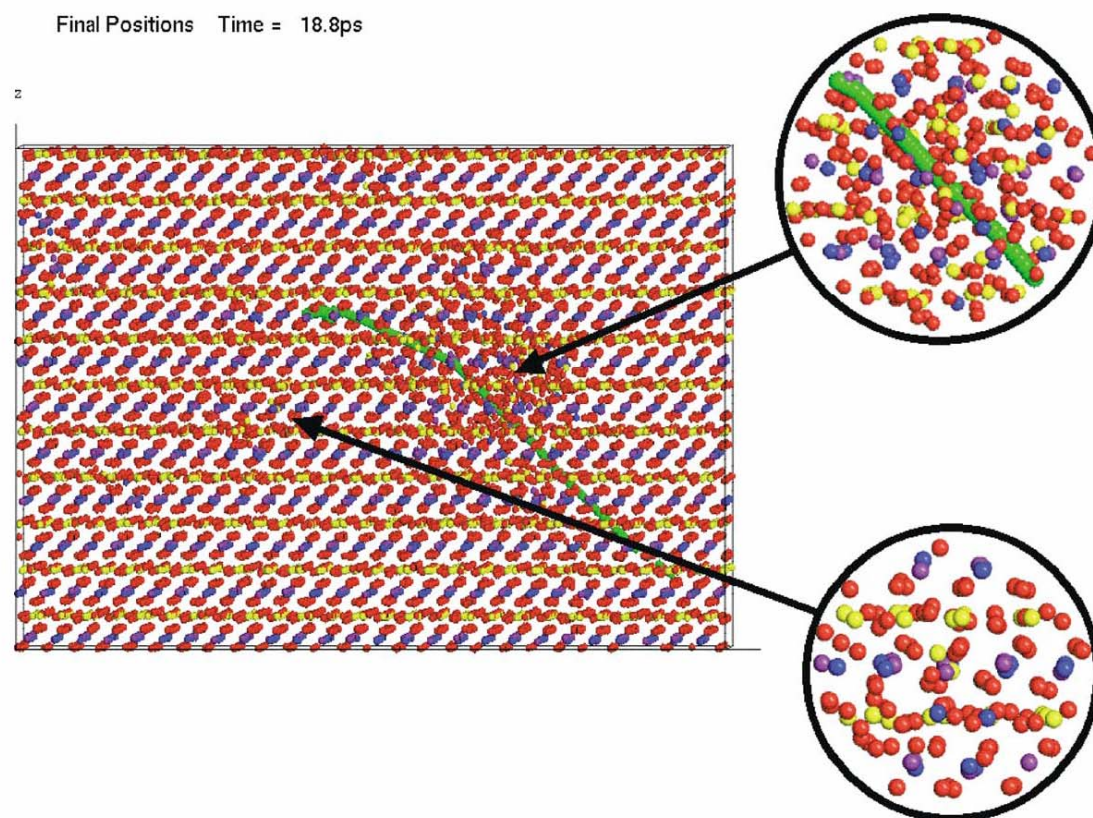


Fig. 4. Final configuration of the atoms at the end of the 12 keV cascade (i.e. after a simulated time of 18 ps). Ca, Zr, Ti, O and U atoms are indicated in blue, purple, yellow and red, respectively. The green spheres show the successive positions of the uranium during the cascade. The upper zoom shows a part of the disordered zone near the uranium track (10 Å radius sphere). The lower zoom exhibits some point defects disconnected from the track: a titanium dumbbell in a Ca–Zr row and two Ca in a Ti row (7.5 Å radius sphere).

(Fig. 2). In the second picosecond after the beginning of the cascade, around 75% of the atoms displaced by more than 0.8 Å return to their original position. By the end of the simulation, when temperature has decreased to 320 K, the recovery process has ended and no further evolution can be seen at this timescale. Considering a larger cutoff distance one can conversely see that only 20% of the atoms displaced by more than 1.5 Å and none of those displaced by more than 2 Å return to their starting point during the simulation time (see Fig. 2). Some RCS inside calcium rows, very much like the ones we obtained during threshold displacement energies determination, were observed on the border of the cascade zone showing that such RCS are not specific to zero starting temperature. For the high primary kinetic energy (12 keV) a branching of the cascade in sub-cascades occurred. The uranium atoms transferred 4 keV to a calcium atom that initiates a separate cascade in another area than the uranium atom. This is clearly evidenced by Fig. 3 which is built from the positions of atoms displaced by more than 0.8 Å from their original sites. Once

an atom has been classified as displaced, all its subsequent positions (calculated every 0.1 ps) are displayed in Fig. 3. One can clearly see the trajectory of the uranium atom (in green) as well as the ones of the calcium and oxygen secondary projectiles.

During the recovery process, we observed atomic displacements in titanium planes: some oxygen and titanium atoms are shifted inside titanium planes.

#### 4.2.2. Structure of the cascade track

Fig. 4 shows the structure of the material after the final quenching of the 12 keV cascade. Eye inspection indicates that the maximum perturbation accumulates around the uranium track (in green) and especially in the second half of its trajectory. In this area the crystalline order is highly perturbed and qualitatively one could say that it is essentially lost (see below for a quantitative analysis). But one can learn from Fig. 3 that many displaced atoms are situated quite far away from this central track. In these regions little perturbation can be seen by eye inspection in the global picture of Fig. 4.

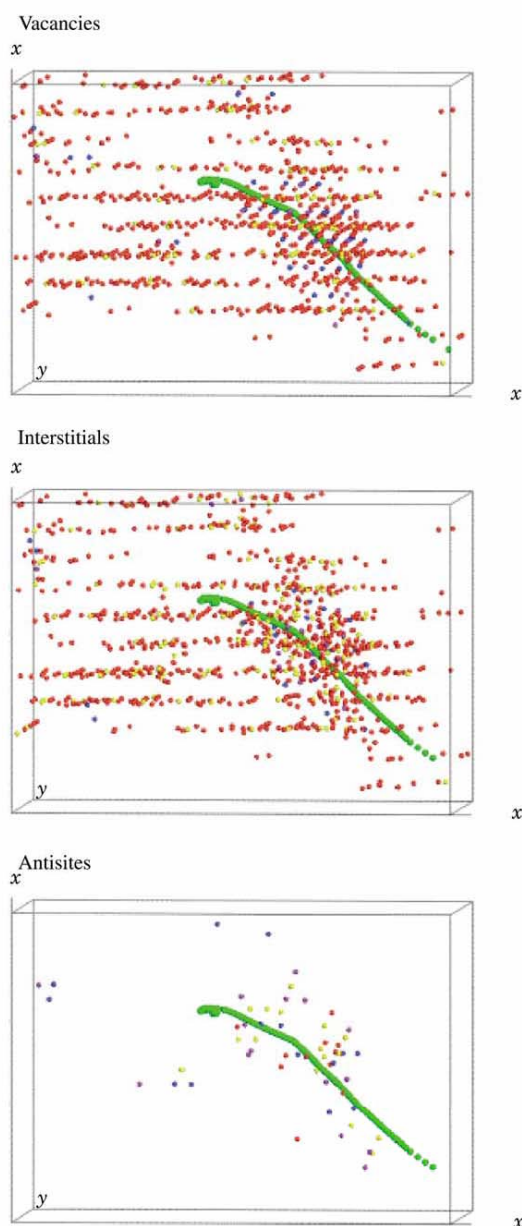


Fig. 5. Defects produced by the 12 keV DC, from top to bottom: vacancies, interstitials and antisites. Ca, Zr, Ti and O atoms are indicated in blue, purple, yellow and red, respectively. The green spheres show the successive positions of the uranium during the cascade. One can clearly observe the central area of high disorder and the point defects disconnected from it.

However having experienced atomic displacements these areas also include disorder, as it can be seen from the lower zoom in Fig. 4. Indeed they contain many point defects: vacancies (empty site), interstitials (atom not situated in any crystalline site) or inequivalent substi-

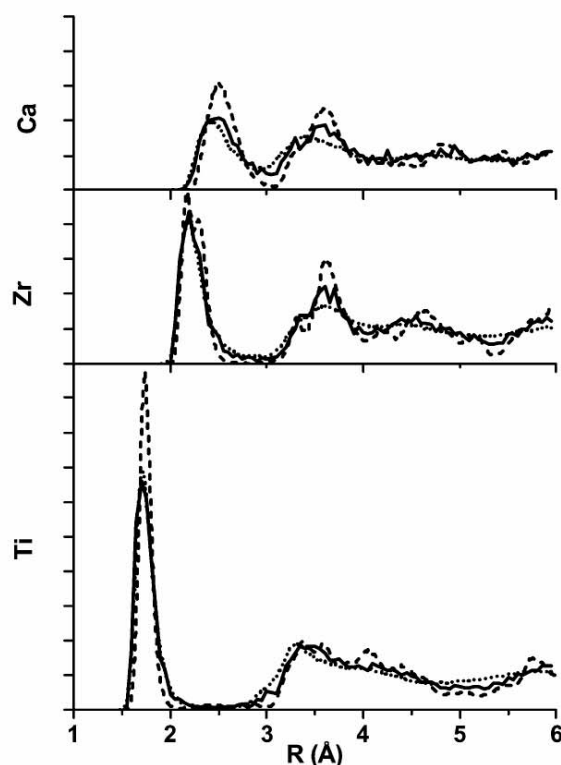


Fig. 6. RDF around the cations at room temperature. The solid line is characteristic of the core of the cascade track (see text). Dashed and dotted lines are for the crystalline and amorphous materials, respectively.

tutions i.e. antisite inversions (e.g. a calcium atom ending in a zirconium site). To precisely count these point defects we used the following criteria: for each site in the perfect crystal, one considers a sphere of radius 0.8 Å around this site. If this sphere is empty the site is classified as a vacancy; if it is occupied by an atom of a different kind than before the cascade a substitution is obtained. It can also happen that the sphere is occupied by a different atom than before the cascade but of the same type. We shall then speak of replacements which are not point defects. With the chosen radius no double occupancy ever occurred. Finally, the atoms that are not contained in any sphere are classified as interstitials.

Pictures of the different kind of defects are given in Fig. 5. Many point defects appear far away from the main track. Some are isolated and some are gathered in small clusters especially at the end of the trajectories of the subcascade projectile. The density of defects in the central area is very large. It appears difficult to speak in term of point defects within a crystalline material. We would rather qualify the central area as highly disordered (see below). As the core of the cascade track does not remain crystalline, the number of point defects as



given in Table 4 is of little signification. Indeed, with our brute force definition of point defects, a completely amorphous material would contain as many defects as atoms. In order to quantify the amount and the nature of the disorder inside the uranium track, we calculated the radial distribution function (RDF) of the atoms inside a small sphere (radius = 15 Å) centered on the track. This radius was chosen empirically to obtain the largest possible sphere inside the ellipsoid made by the track. The RDF has been calculated on the atomic configuration obtained at the end of the cascade simulation before the final quenching. The RDF therefore includes the contribution of thermal disorder. We compared it to the RDF of crystalline and amorphous material at room temperature. To build the amorphous RDF, we heated up the 106 920 atom box to 24 000 K and cooled it down to room temperature. We used the smallest possible cooling rate with our computers, i.e.  $10^{15}$  K/s. This cooling rate is in fact extremely large and it is possible that the final amorphous structure is not correct due to this too fast quenching.

The complete RDF of the cations are plotted in Fig. 6. One can see that the first peak (due to oxygen first neighbors) is very similar in the amorphous material and in the cascade core. They are much broader than in the crystal indicating an higher disorder. A very slight shifting of the maximum of the first peak towards smaller distances is also visible. The number of oxygen first neighbors around the cations have been calculated by integration of their specific (cation–oxygen) RDF. Titanium and zirconium ions keep the same number of neighbors in the amorphous material and in the cascade core (a bit less than seven neighbors) than in the crystal (eight neighbors). Subsequent peaks after 3.0 Å are visible in the RDF of the crystalline material. The main contribution to these peaks are the second neighbors cation–cation pairs. The amorphous RDF are much more blurred and exhibit only very broad, structure-less, peaks. At the opposite of what was observed for the first peak, the RDF of the cascade core is quite close to the ones of the crystal.

A second 12 keV cascade have been introduced in the box at the end of the first 12 keV cascade simulation. The projectile was directed approximately towards the first track. The main feature of the second cascade is that the disorder in the zone of tracks recovering, as measured with the RDF and point defects, is the same after one or two cascades.

#### 4.2.3. Variation of the behavior with the projectile energy

Beyond the common behaviors described above, some differences appear when one considers the various kinetic energies of the uranium projectile. The number of atomic displacements and defects varies linearly with the projectile energy (see Fig. 7). The main irregularity

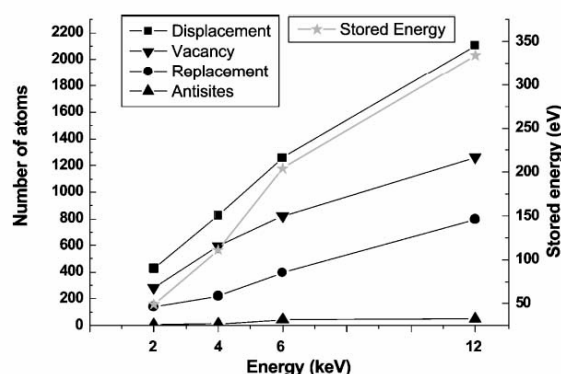


Fig. 7. Variation of the number of defects and stored energy with the projectile energy.

that shows up for the 12 keV cascade may be due to the appearance of subcascades that we observed only for this energy. One could also note that the smaller the energy of the projectile is, the better the recrystallization takes place in the track. Indeed for large energies the recrystallization only takes place in the peripheral zone of the track leaving an amorphous core, whereas the 2 keV cascade exhibits a nearly complete recrystallization in the whole cascade volume. We calculated the energy stored during the DCs by comparing the potential energies of the boxes at 0 K before and after the cascade. One could see (Table 4 and Fig. 7) that only 3% of energy inserted into the system is eventually stored by it, most of the kinetic energy being pumped away by the external thermal bath. The variation of the stored energy with the projectile impulsion shows a logical rising trend almost linear even if an irregularity appears between 4 and 6 keV.

## 5. Discussion

### 5.1. Nature of the defects created by the cascade

Our calculations show that a recoil nucleus cascade in zirconolite result in different kinds of defects. First, the central area around the projectile track is highly disordered during the cascade and ends in a quasi-amorphous state. Second, point defects are spread around the track. These point defects can be clearly identified as isolated interstitials, vacancies or antisite defects and some are situated quite far away from the track and are thus clearly disconnected from it.

This complex picture can be explained in view of the fast dynamical reconstruction that occurs after the initial ballistic stage of the cascade. This reconstruction process is strong enough in peripheral zones, far away from the uranium track, to rebuilt the crystal leaving

only point defects. In the central area the reconstruction also takes place. For low projectile energies (2 keV) the induced disorder is small enough to make the recovery of the crystal nearly as complete in the track as it is in the periphery of it. The track in this case appears only as a rough cylinder of high density of point defects. For higher energies, the size of the perturbed area and the amount of disorder are large enough so that the reconstruction process is only partial. We observed that in these cases the reconstruction proceeds dynamically from the outer crystalline to disordered area. This indicates that the reconstruction acts by an epitaxial process. This phenomenon is commonly observed in materials under irradiation effects [35]. The irregularity observed in the rise of the stored energy with the projectile initial impulsion that we observed between 4 and 6 keV may be due to the persistence of a disordered area for the higher energies. Such an area may store less energy than a point defects zone.

### 5.2. Comparison with experiment

In spite of many experimental studies (see [4,5] for reviews) little experimental facts can be directly compared to our results. We discuss results of EXAFS studies and measurements of the energy stored during amorphization.

Some EXAFS studies of partly or completely amorphized zirconolite have been performed [36–40]. The findings differ between these studies, but there seems to be a consensus on the following facts comparing the amorphous phase to the crystalline one at the atomic scale:

- a distortion appears for the first coordination shell of cations;
- in this shell the lengths of the bonds are reduced and the number of neighbors tends to decrease especially for Ti and Ca;
- the second neighbors distances tend to be larger;
- there is a general loss of order after the first shell that may be due to the rotation of the polyhedra around common vertices or summits.

Our results compare partly with these experiments. Indeed, in our calculations for the amorphous phase, a distortion appears for the first shell of the cations, the corresponding oxygen distances are a little smaller than in the crystal and the order is essentially lost beyond first neighbors. The decrease in the first coordination shell is only observed for calcium ions and we did not observe any increase of second neighbor distances. Our model of the amorphous phase is therefore not perfect but the main trends of the differences between the crystal and amorphous phases are reproduced. The analysis of the disordered tracks showed that they are not fully amor-

phous. Indeed their RDF beyond the first peak, typical of the cation–cation ordering, exhibit higher order than in the simulated amorphous material. This distinction may be real. Indeed, Clinard et al. [41] observe different metamict states (i.e. disordered under irradiation) depending on the irradiation conditions. But it may also come from the low energy of our projectile or from a bad description of the amorphous materials due either to the too fast quenching or to the weaknesses of the empirical potentials.

The stored energy at complete amorphization has been measured in natural [42,43], Cm doped zirconolite [44,45] and the pyrochlore  $\text{CaPuTi}_2\text{O}_7$  [43,46]. It lies between 34 and 48 J/g which corresponds to 0.11–0.16 eV/at. Upon irradiation accumulation, the stored energy goes through a maximum between 100 (0.33 eV/at.) and 200 J/g (0.70 eV/at.) [43,46]. It then decreases before complete amorphization. This has been analyzed in terms of cascade recovering which could induce partial annealing. To compare our values of the energy stored during one cascade with experimental figure we have to define a number of atoms ‘perturbed’ by the cascade to divide our global value and obtain a stored energy per atom. Dividing the stored energy by the number of defects at the end of the cascade (as defined before and plotted in Fig. 5) we obtain values of the stored energy per defective atom between 0.17 and 0.25 eV. These figures are in very good agreement with experimental values. It is however difficult to discuss further as our figures depend highly on the quite arbitrary definition of the number of perturbed atoms.

### 5.3. Comparison with other materials and macroscopic behavior

The effects of  $\alpha$  recoil nucleus irradiation in zirconolite are quite different from what is observed in other crystalline oxides studied in the same theoretical framework. Previous MD using very similar BMH empirical potentials were performed on zircon [9] and uranium dioxide [47]. In zircon recoil nucleus only creates an amorphous core around the track with no surrounding point defects. At the opposite in urania the simulation ends with a collection of vacancies and interstitials widespread in the material with no specific defects around the path of the projectile. The effect of an heavy projectile in zirconolite thus seems to be intermediate the one in zircon and urania.

The differences in single particle effects between zircon and urania have consequences on the global and cumulative effects of irradiation in these materials. Indeed zircon undergoes under irradiation a transition from a crystalline to an amorphous state. This transition is of the direct impact type, i.e. each projectile directly produces an amorphous zone [48]. At the opposite urania cannot be amorphized under irradiation [49]. In

these two cases there is a direct correspondence between single particle and global irradiation effects. We should note however that some compounds are amorphized by a point defects accumulation effect, so the fact that recoil nucleus produces only point defects in urania is coherent with the observed absence of amorphization but does not imply it.

Not surprisingly, the behavior of zirconolite is a bit more complex. Under  $\alpha$ -decay accumulation or external ion irradiation, zirconolite is known to become metamict. Based on electronic and X-ray diffraction studies and swelling analysis, the amorphization is thought to be of the direct impact type (see [4] and references therein). However zirconolite does not simply go from crystalline to amorphous under irradiation. In the same time, a phase transition occurs in what remains of the crystalline materials. X-rays and electron diffraction studies [4] show that zirconolite goes from the monoclinic structure to a fluorite structure. An intermediate pyrochlore structure has also been recently observed between the monoclinic and fluorite structure [50]. These phase transitions are interpreted as the evidence that a part of the cascade energy is transferred to the crystallites and induces significant atomic rearrangements.

Our calculations are in agreement with the direct impact amorphization picture. Indeed we observe an metamict core around the track. The phase transitions of the crystalline material are not observed in our calculations. But the creation of point defects far from the central track is not incoherent with the observation of phase transitions in the crystalline zone. Point defects clearly evidence that some energy is transferred to the crystalline areas. They may also play a role in the observed phase transitions. First, point defects mechanically destabilize the monoclinic crystalline structure. It is possible that the pyrochlore and cubic structures are less destabilized than the monoclinic one so that they become energetically favorable at some point, for some amount of point defects for instance. Unfortunately the determination of phase stability at nonzero temperature in the presence of many defects is a very complicated task that goes far beyond the scope of the present study. Second, due to the inequivalent replacements during the cascade many antisites are created in the crystal. The accumulation of such antisites leads to a disordering of the cations and may favor the appearance of a fluorite disordered solid solution. Finally, point defects greatly enhance diffusion processes that may be important in the phase transitions.

## 6. Conclusion

We have established a rigid-ion force field for the modeling of the monoclinic zirconolite. An overall cor-

rect structure was obtained and the model presents satisfactory agreement with experimental density, specific heat and a correct order of magnitude for the bulk modulus. Using this force field, we have first evaluated the threshold displacement energies for the different ions by means of MD simulations. Very different values are found for the various ions. They are in the range of what is commonly observed in oxides.

MD simulations of displacements cascades have been carried out for energies between 2 and 12 keV. The results show that the zirconolite tends to a structural disordering around the projectile track for high PKA kinetic energy values. In the same time, point defects disconnected from the disordered zone are spread around the track. The epitaxial reconstruction phase is responsible for this complex behavior. These results are in agreement with the experimentally observed amorphization of the direct impact type. The phase transitions that occur in the crystalline phase are not reproduced by our calculations but the creation of many point defects is coherent with such phase transitions.

In the calculations zirconolite exhibits an intermediate behavior between direct amorphization (in the core track) observed in zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) and the point defect production observed in  $\text{UO}_2$  by MD. These differences have a correspondence with the experimental differences between zircon (sole amorphization), zirconolite (amorphization and crystalline phase transitions) and urania (accumulation of point defects). This study, beyond the case of zirconolite, therefore shows that MD calculations using empirical potentials as crude as two-body BMH potentials are able to reproduce subtle differences in the behavior of ceramics under irradiation.

## References

- [1] G.R. Lumpkin, K.P. Hart, P.J. McGlinn, T.E. Payne, *Radiochim. Acta* 66&67 (1994) 469.
- [2] K.L. Smith, N.J. Zaluzec, G.R. Lumpkin, *J. Nucl. Mater.* 250 (1997) 36.
- [3] E.R. Vance, B.D. Begg, R.A. Day, C.J. Ball, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 353 (1995) 767.
- [4] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H.J. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1434.
- [5] R.C. Ewing, W.J. Weber, F.W. Clinards Jr., *Prog. Nucl. Energ.* 29 (1995) 63.
- [6] D. Bacon, T. de-la-Rubia, *J. Nucl. Mater.* 216 (1994) 275.
- [7] N.V. Doan, H. Tietze, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 102 (1995) 58.
- [8] J.M. Delaye, D. Ghaleb, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14481.
- [9] J.P. Crocombette, D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.* 295 (2001) 167.
- [10] B.G. Dick, A.W. Overhauser, *Phys. Rev.* 112 (1958) 90.
- [11] J.D. Gale, *Philos. Mag.* B 73 (1996) 3.
- [12] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow, *J. Phys. C* 18 (1985) 1149.

- [13] S.W. de Leeuw, J.W. Perram, E.R. Smith, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 373 (1980) 27.
- [14] A. Abbas, J.M. Delaye, D. Ghaleb, G. Calas, J. Non-Cryst. Solids, in press.
- [15] J.M. Delaye, D. Ghaleb, *Mater. Res. Soc. Symp.* 465 (1997) 633.
- [16] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York, 1985.
- [17] L. Verlet, *Phys. Rev.* 159 (1967) 98.
- [18] L. Veiller, J.P. Crocombette, C. Meis, D. Ghaleb, *J. Phys. IV France* 11 (2001) 251.
- [19] H.J. Rossell, *J. Solid State Chem.* 99 (1992) 52.
- [20] C.R.A. Catlow, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 353 (1977) 533.
- [21] H. Özkan, L. Cartz, J.C. Jamieson, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 556.
- [22] R.P. Ingel, D. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 265.
- [23] S.J. Zinkle, C. Kinoshita, *J. Nucl. Mater.* 251 (1997) 200.
- [24] G.P. Pells, *J. Nucl. Mater.* 155–157 (1988) 67.
- [25] R.E. Williford, B.D. Begg, W.J. Weber, N.J. Hess, *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) 207.
- [26] C. Meis, *J. Nucl. Mater.* 289 (2001) 1.
- [27] K.D. Reeve, J.L. Woolfrey, *J. Aust. Ceram. Soc.* 16 (1980) 10.
- [28] K.L. Smith, N.J. Zaluzec, G.R. Lumpkin, *J. Nucl. Mater.* 250 (1997) 36.
- [29] L.M. Wang, S.X. Wang, J. Lian, R.C. Ewing, in: 1st Annual Michigan Materials Research Symposium, 1999.
- [30] T.J. Headley, G.W. Arnold, C.J.M. Northrup, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 11 (1982) 379.
- [31] L.W. Hobbs, F.W. Clinard Jr., S.J. Zinkle, R.C. Ewing, *J. Nucl. Mater.* 216 (1994) 291.
- [32] R. Devanathan, W.J. Weber, L. Boatner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 481 (1998) 419.
- [33] R. Williford, R. Devanathan, W. Weber, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 141 (1998) 94.
- [34] R. Jackson, J. Huntington, R. Ball, *Radiat. Eff. Def. Solids* 134 (1995) 161.
- [35] S.X. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing, *Phys. Rev. B* 63 (2000) 024105.
- [36] R. Greegor, F. Lytle, R. Ewing, R. Haaker, in: K. Hodgson, B. Hedman, J. Penner-hahn (Eds.), *EXAFS and Near-edge Structure III*, vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1984, p. 343.
- [37] R. Greegor, F. Lytle, R. Ewing, R. Haaker, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 1 (1984) 587.
- [38] R. Greegor, F. Lytle, R. Livak, F.W. Clinard Jr., *J. Nucl. Mater.* 152 (1988) 270.
- [39] F. Farges, *Am. Mineral.* 82 (1997) 44.
- [40] F. Farges, R. Ewing, G.E. Brown Jr., *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1983.
- [41] F.W. Clinard Jr., D. Peterson, D. Rohr, L. Hobbs, *J. Nucl. Mater.* 126 (1984) 245.
- [42] G.R. Lumpkin, R. Ewing, B. Chakoumakos, R. Greegor, F. Lytle, E. Foltyn, F.W. Clinard Jr., L. Boatner, M.M. Abraham, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 564.
- [43] F.W. Clinard Jr., E. Foltyn, R. Ewing, *J. Nucl. Mater.* 185 (1991) 202.
- [44] W. Weber, J. Wald, H.J. Matzke, *J. Nucl. Mater.* 138 (1986) 196.
- [45] W. Weber, J. Wald, H.J. Matzke, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 44 (1985) 679.
- [46] E. Foltyn, F.W. Clinard Jr., J. Rankin, D. Peterson, *J. Nucl. Mater.* 136 (1985) 97.
- [47] N.D. Morelon, D. Ghaleb, private communication.
- [48] S. Rios, E.K.H. Salje, R.C. Ewing, *J. Phys. Condens. Mat.* 12 (2000) 2401.
- [49] H.J. Matzke, J. Whitton, *Can. J. Phys.* 44 (1966) 995.
- [50] S.X. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing, G.S. Was, G.R. Lumpkin, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 148 (1999) 704.
- [51] T. Karakasidis, P.J.D. Lindan, *J. Phys. Condens. Mat.* 6 (1994) 2965.
- [52] W.J. Buykx, *J. Nucl. Mater.* 107 (1982) 78.
- [53] B.F. Woodfield, J. Boerio, J.L. Shapiro, R.L. Putnam, A. Navrotsky, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 245.

## Sélection de publications

**Article P21**

*Molecular dynamic simulation of disorder induced amorphization in pyrochlore*

A. Chartier, C. Meis, J.-P. Crocombette, W.J. Weber et L.R. Corrales

Phys. Rev. Lett. **94**, 025505 (2005)

**Molecular Dynamic Simulation of Disorder Induced Amorphization in Pyrochlore**A. Chartier,<sup>1,\*</sup> C. Meis,<sup>2</sup> J.-P. Crocombette,<sup>3</sup> W. J. Weber,<sup>4</sup> and L. R. Corrales<sup>4</sup><sup>1</sup>CEA-Saclay, DEN/DPC/SCP, Bâtiment 450 Sud, 91191 Gif-Sur-Yvette, France<sup>2</sup>INSTN-Saclay, UEPEM, 91191 Gif-Sur-Yvette, France<sup>3</sup>CEA-Saclay, DEN/DMN/SRMP, Bâtiment 520, 91991 Gif-Sur-Yvette, France<sup>4</sup>Pacific Northwest National Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA

(Received 18 August 2004; published 19 January 2005)

The defect accumulation mechanism of amorphization has been studied for the  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore by means of classical molecular dynamic simulations. Present calculations show that the accumulation of cation Frenkel pairs is the main driving parameter for the amorphization process, while the oxygen atoms simply rearrange around cations. Under Frenkel pair accumulation, the structure follows the pyrochlore-fluorite-amorphous sequence. Present results consequently provide atomic-level interpretation to previous experimental irradiation observations of the two-step phase transition.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.025505

PACS numbers: 61.43.Bn, 61.72.Ji, 81.30.-t

Radiation-induced amorphization has a significant impact on the long-term durability of pyrochlores proposed for immobilization of nuclear waste [1]. Despite the great number of experimental and theoretical studies that have been devoted to understanding radiation-induced amorphization in pyrochlores, the amorphization mechanisms remain unresolved.

Rare earth zirconates pyrochlores  $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , where  $\text{A} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{or Sm}$ , exhibit an extremely high radiation resistance [2–4] even at low temperatures ( $\sim 25$  K), remaining crystalline up to doses of 7.0 dpa (displacements per atom).  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  becomes amorphous at temperatures lower than 310 K [4] for doses of roughly 1–2 dpa when irradiated by 1.5 MeV  $\text{Xe}^+$ . According to studies by Lian *et al.* [4,5],  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  under irradiation first goes through a disordering of the oxygen sublattice with a random occupation of the structural oxygen vacancy. Continued irradiation leads to a transition to the disordered fluorite phase where both cations and anions are randomly distributed (see Hess *et al.* [6]). Eventually, amorphization takes place. In this theoretical study, without dealing explicitly with the difference between the behavior of the La zirconate and the other pyrochlores under irradiation, we provide evidence that the cation Frenkel pair accumulation is the principal mechanism through which the pyrochlore structure may transit to the fluorite state and eventually to the amorphous one, as observed by Lian *et al.*

In fact, previous numerical studies [7] have shown that point defect accumulation in  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  plays a major role in the amorphization process. Single event displacement cascades in lanthanum zirconate pyrochlore at 350 K, induced by a uranium primary knock-on atom (pka) accelerated at 6 keV, produce only point defects. Those simulations have revealed that 90% of the displaced atoms recombine almost instantaneously. Most of the point defects created are oxygen Frenkel pairs (FPs), while 67% of the defective cations are found in antisites (ASs), and only 33% of them occupy interstitial positions. The cation FP

formation energies of 6 and 14 eV for La and Zr, respectively, as well as the cation AS formation energy, roughly 2 eV, are also reflected in the cascades final state.

Limoge *et al.* [8] first studied amorphization by accumulation of point defects with molecular dynamic (MD) simulations in a pure Lennard-Jones crystal, which showed that amorphization is triggered above the critical concentration and introduction rate of point defects. Subsequent molecular dynamics studies of the effect of point defect accumulation in binary alloys or semiconductors (see, for example, Ref. [9]) have shown that the number of introduced Frenkel pairs is the driving parameter for the disorder induced amorphization process.

Here in this work an analogous method is used for ceramic oxides to investigate the amorphization transition due to defect accumulation. We introduce different concentrations of point defects (ASs or FPs) in  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  as the initial states of MD simulations to determine the critical defect concentration beyond which the matrix transits to another crystalline state and/or collapses to an amorphous state.

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore is an ordered form of the cubic fluoritelike arrangement of atoms. Cations build a fcc network, with La and Zr lying along the opposite diagonals of the faces of the cube. The oxygen sublattice is cubic with an intrinsic vacancy surrounded by Zr atoms, in such a way that  $\text{LaO}_8$  and  $\text{ZrO}_6$  polyhedrons are formed. Conversely, in the disordered fluorite structure, cations as well as anions are randomly distributed in their sublattices. This leads, on average, to  $\text{LaO}_7$  and  $\text{ZrO}_7$  polyhedrons and to an occupation of 7/8th of the oxygen sites. As a by-product, the body-centered site of the fcc cation sublattice, which is also the only interstitial site, becomes another equivalent origin with respect to which all cations can be translated, without any modification of the structure.

A cell containing 704 atoms is used where the atomic interactions are purely ionic and described by Coulomb interactions complemented by short-range Buckingham

potentials for cation-oxygen pairs. The set of parameters of these potential interactions has been fitted on experimental and *ab initio* data for the ordered pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  using the GULP code [10]. Extensive details are given in Ref. [7]. Various disordered fluorite and amorphous states were generated using the same set of parameters.

The computational generation of the disordered fluorite phase was done by a random inversion of half the cations of each type resulting in AS configurations. No oxygen atom disorder was introduced. During an MD run of 18 ps the oxygen atoms spontaneously moved such that a disordered fluorite structure was obtained, as evidenced by the radial distribution functions (RDFs) as well as by the appearance of  $\text{LaO}_7$  and  $\text{ZrO}_7$  polyhedrons.

In the transition from the pyrochlore to the fluorite structure, the calculated average Gibbs free energy at 300 K, obtained from the phonon density of states of the quenched phases, as implemented in the GULP code [10], is increased by 0.092 eV/atom. This is comparable to the 0.096 eV/atom free energy change measured for the order to disorder transition in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [11]. The calculated average bulk modulus is slightly lowered by 3.6% compared to the one of pyrochlore, in agreement with what is observed experimentally in gadolinium zirconate [12]. The calculated mean volume is also lowered by 1.3%, which is in contradiction with the experimental observation of +0.1% in gadolinium zirconate [6]. It is worth noting that some oxides, e.g., spinels [13], show either swelling or shrinkage upon disordering depending on their composition.

The amorphous state was obtained by quenching the perfect pyrochlore from 6000 towards 300 K, with a linear cooling rate of 30 K/ps. The analysis of the partial RDF of the final state shows that  $M$ -O distances ( $M$  being La or Zr) are reduced by 10%, which is roughly in the range of the 7% decrease observed in natural pyrochlore samples by Lumpkin [14]. The O-O partial RDF is mainly flat above the 4 Å peak, in good agreement with experiment [14–16]. Present calculations show a swelling of 8.3%, also in close agreement with experimental observations of between 5% and 10%, depending on the accumulation dose received in gadolinium titanate [17]. The calculated Gibbs free energy difference between the crystalline pyrochlore and the amorphous states at 300 K is 0.35 eV/atom.

According to the results presented above, the parameter set of this empirical potential does an excellent job describing the perfect pyrochlore structure, as well as the fluorite and the amorphous structures.

Throughout this study, the FP or AS defects are introduced in a *randomly* distributed manner in the simulation cell. The cell is then thermalized at 300 K, at constant volume, or at constant pressure by rescaling the velocities of the atoms during 4 ps. This prevents the atoms from being artificially accelerated when subjected to strong repulsive potentials resulting from the introduction of in-

terstitials. Thus, the system is forced to stabilize in a metastable configuration. An MD run of 18 ps is then performed. The final structure is analyzed in terms of atomic configurations and internal energy.

To distinguish pyrochlore and disordered fluorite, simple tests on the number and nature of oxygen vacancies and cations neighbors were applied. Disorder on the oxygen sublattice is calculated by counting the occupation number of the oxygen sublattice. For the disordered fluorite state, this number should be 7/8th for all the oxygen sites, whereas it is zero for the intrinsic vacancy and one for the occupied oxygen sites, in pyrochlore. To calculate the disorder on the cation sublattice, the type of second neighbors of cations (at 5.4 Å) must be considered. In pyrochlore the second neighbor cations are entirely heteroatomic, while in disordered fluorite half are homoatomic and half are heteroatomic. Those criteria are translated as order parameters (OPs), such that

$$\text{OP}(n) = \frac{|n - n(\text{fluor})|}{|n(\text{fluor}) - n(\text{pyro})|},$$

where  $n$  is the number of neighbors (vacancies) for cations (anions). Thus, for  $\text{OP} = 0$ , the structure is fluorite. Cation interstitials are evidenced by the occurrence of 2.7 Å cation-cation distances. Some systems exhibit amorphous states, which are identified by their partial RDFs and energy equivalent to the ones of the thermal amorphous reference state.

We first explore the transition of the pyrochlore structure towards the disordered fluorite by introducing antisites. For that purpose, 140 configurations have been randomly generated, sampling the number of ASs from 0%, the perfect pyrochlore structure, to 100% corresponding to the disordered fluorite structure. For all configurations, no cation FPs appear during the simulation and the resulting structures show only cation ASs. As before, oxygen disorder was not introduced; however, the oxygens spontaneously moved during the MD run so that cation first shell is reorganized (as expected from static calculations [7]). The disorder that appears on the oxygen sublattice follows almost perfectly the disorder introduced for cations, as can be seen in Fig. 1. Oxygen atoms positions are consequently driven by cations. This is consistent with the suggestion by Hess *et al.* [6] that, in gadolinium pyrochlores, the pyrochlore to fluorite transition is mainly driven by cations.

In a second step, in order to have a view of the early stage of radiation damage in perfect pyrochlore, different concentrations of randomly generated Frenkel pairs, up to 16% of the cations were introduced. To reproduce the ratio of the remaining point defects observed in displacements cascades [7], twice as many lanthanum as zirconium FPs were introduced. In both cases, no amorphization is observed up to 16% of Frenkel pairs, but the cells gradually transit towards the disordered fluorite structure, as can be seen on the increase in AS population (Fig. 2). The FP per



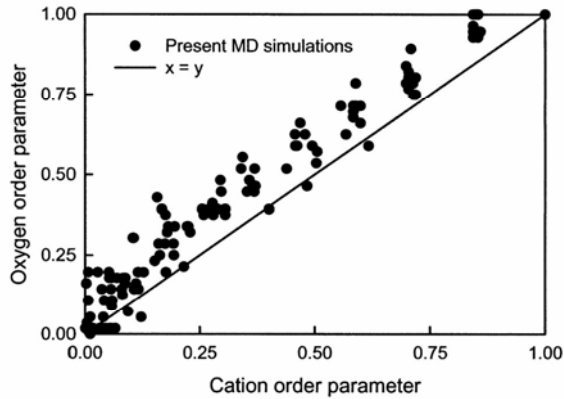


FIG. 1. Oxygen versus cations order parameters [(OPs); see equation in the text] for the introduction of antisites in perfect pyrochlore at constant volume. Oxygen OP is almost equal to cation OP.

cation ratio required to fully transform the pyrochlore to the fluorite structure can be estimated to be around 0.2.

The number of remaining FPs at the end of the *NPT* runs show an apparently anomalous behavior. At concentrations less than 7.8%, as more FPs are introduced, fewer FPs remain at the end of the simulations. At concentrations larger than 7.8%, no FPs remain at the end of the simulation. This can be explained by considering that, for large initial concentrations, the interstitial-vacancy pairs are unstable as their distances are smaller than the recombination radius. From this, it can be deduced that the recombination radius is about 8 Å, which corresponds to the third neighbor cation-cation distance. In contrast, for *NVT* runs, all FPs recombine regardless of their initial concentration. This implies that the FP recombination radius is larger than the size of the present cell in *NVT*. That can be explained by the very large stress induced by the FPs, whereas ASs do not create any stress (compare the swell-

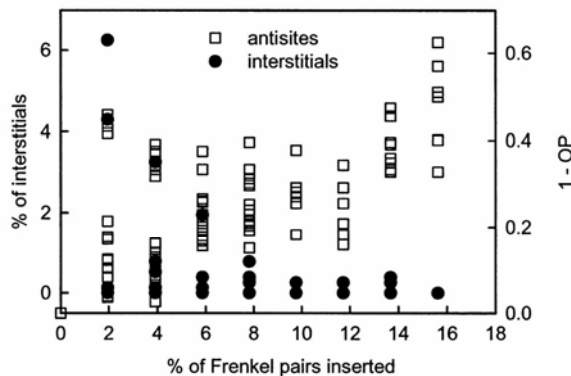


FIG. 2. Remaining defects (after *NPT* simulations) as a function of the percentage of Frenkel pairs inserted in the perfect pyrochlore. OP sets for order parameter.

ings of the fluorite and amorphous states). Thus, we show that, under the introduction of FPs, perfect pyrochlore transits first to the fluorite structure. In view of what happens under irradiation, this provides atomic-level interpretation of the experimental observations by Lian *et al.* [4,5] for  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

To model the further evolution of pyrochlore under irradiation, Frenkel pairs in the disordered fluorite structure were introduced. At constant volume, no matter the amount of FPs, no transition to the amorphous state is observed, although a slight increase in energy occurs, which readily reaches a maximum (see Fig. 3). At constant pressure, the introduction of more than 10% FPs (with the same ratio between La and Zr FPs) does lead to a transition to the amorphous state. Lower initial concentrations of FPs do not trigger the amorphization process.

In view of these results, we can draw a complete picture of the processes taking place in zirconate pyrochlores under irradiation. The oxygen atoms play little role in the order-disorder transitions because the cation order parameter drives that of the oxygen atoms. Accumulation of FPs is the mechanism that drives zirconium pyrochlores towards amorphization following a two-step process: First, a transition from pyrochlore to disordered fluorite that occurs for about a 0.2 FP per cation ratio in  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Second, subsequent irradiation produces more FPs, and the amorphization of disordered fluorite  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  takes place for a critical FP concentration of 0.1. In the low temperature limit a total number of  $0.2 \pm 0.1 = 0.3$  FPs per cation should be produced by irradiation to fully amorphize lanthanum zirconate pyrochlore.

The amorphization thus relies on the ability to reach a significantly high critical FP concentration before the crystalline structure collapses. This mechanism provides

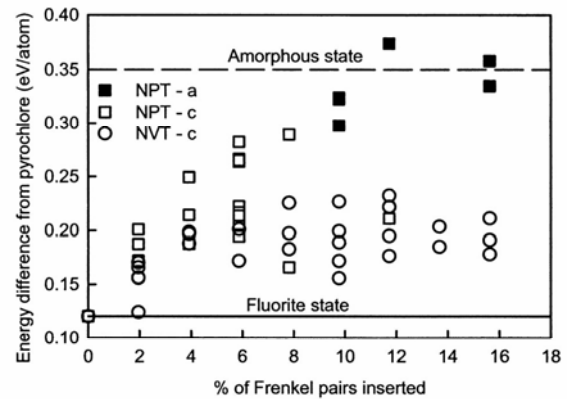


FIG. 3. Energy differences (eV/atom) between the resulting states and the perfect pyrochlore as a function of the FP inserted in the fluorite structure, at constant pressure (*NPT*, squares) and constant volume (*NVT*, circles). Solid (open) symbols denote amorphous (a) [crystalline (c)] states. Energies of the reference states are represented by lines.

atomic-level interpretation of the difficulty to amorphize lanthanum zirconate, as evidenced by its low critical temperature of 310 K [4,5]. As soon as the temperature is large enough to activate the diffusion of cation vacancies or interstitials, recombination takes place, and it becomes impossible to reach the critical concentration. Such diffusive recombination processes may prevent the amorphization of the other zirconate pyrochlores.

This research was supported in part by the Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC06-76RL 1830.

---

\*Electronic address: achartier@CARNAC.CEA.FR

- [1] R. C. Ewing, W. J. Weber, and J. Lian, *J. Appl. Phys.* **95**, 5949 (2004).
- [2] S. X. Wang, B. D. Begg, L. M. Wang, R. C. Ewing, W. J. Weber, and K. V. Govidan Kutty, *J. Mater. Res.* **14**, 4470 (1999).
- [3] K. E. Sickafus, L. Minervini, R. W. Grimes, J. A. Valdez, M. Ishimaru, F. Li, K. J. McClellan, and T. Hartmann, *Science* **289**, 748 (2000).
- [4] J. Lian, X. T. Zu, K. V. Govidan Kutty, J. Chen, L. M. Wang, and R. C. Ewing, *Phys. Rev. B* **66**, 54108 (2002).
- [5] J. Lian, L. Wang, J. Chen, K. Sun, R. C. Ewing, J. Matt Farmer, and L. A. Boatner, *Acta Mater.* **51**, 1493 (2003).
- [6] N. J. Hess, B. D. Begg, S. D. Conradson, D. E. McCready, P. L. Gassman, and W. J. Weber, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4663 (2002).
- [7] A. Chartier, C. Meis, J.-P. Crocombette, L. R. Corrales, and W. J. Weber, *Phys. Rev. B* **67**, 174102 (2003).
- [8] Y. Limoge, A. Rahman, H. Hsieh, and S. Yip, *J. Non-Cryst. Solids* **99**, 75 (1988).
- [9] M. J. Sabochick and N. Q. Lam, *Phys. Rev. B* **43**, 5243 (1991); H. Hsieh and S. Yip, *Phys. Rev. B* **39**, 7476 (1989); R. Devanathan, F. Gao, and W. J. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3909 (2004).
- [10] J. D. Gale and A. L. Rohl, *Mol. Simul.* **29**, 291 (2003).
- [11] E. Stoll, *J. Phys. (France)* **25**, 447 (1964).
- [12] M. P. Van Dijk, K. J. de Vries, and A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **9&10**, 913 (1983).
- [13] R. M. Hazen and H. Yang, *Am. Mineral.* **84**, 1956 (1999).
- [14] G. R. Lumpkin, *J. Nucl. Mater.* **289**, 136 (2001).
- [15] R. B. Gregor, F. W. Lytle, B. C. Chakoumakos, G. R. Lumpkin, J. K. Warner, and R. C. Ewing, in *Proceedings of the Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII*, edited by W. Lutze and R. C. Ewing (Materials Research Society, Warrendale, PA, 1989), Vol. 127, p. 261.
- [16] G. K. Krivokoneva and G. A. Sidorenko, *Geochem. Int.* **8**, 113 (1971).
- [17] W. J. Weber, J. W. Wald, and H. J. Marzke, *Mater. Lett.* **2**, 173 (1985).

## Sélection de publications